

SÉRIE A, N° 1176

N° D'ORDRE :

2041

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ionel N. LONGINESCU

Professeur de Lycée

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LA PRESSION INTERNE DES FLUIDES EN
RELATION AVEC QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
CHIMIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Décembre 1928, devant la Commission d'Examen

MM. G. URBAIN . . .	Président
J. PERRIN . . .	} Examinateurs
C. FABRY . . .	

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49. BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49

SÉRIE A, N° 1176

N° D'ORDRE :

2041

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ionel N. LONGINESCU

Professeur de Lycée

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LA PRESSION INTERNE DES FLUIDES EN
RELATION AVEC QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-
CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Décembre 1928, devant la Commission d'Examen

MM. G. URBAIN . . . *Président*

J. PERRIN . . . }
C. FABRY . . . } *Examineurs*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49. BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNEBACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie.
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théories des trans-
formations.

Professeurs

A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie.
P. PASCAL . . . Chimie appliquée.
N. Chimie générale.

E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseigt P. C. N.).
V. AUGER . . . Chimie analytique.
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique.
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DERREIMS . . . Géologie.
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.).
E. DARMOIS . . . Physique.

G. BRUHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.
L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



ESSAI SUR LA PRESSION INTERNE DES FLUIDES

et leurs effets sur les corps solides et les liquides

DEVOIR

A MES CHERS MAITRES

MM. LES PROFESSEURS

G. URBAIN, J. PERRIN, C. FABRY, V. AUGER

*En témoignage de ma respectueuse
et profonde reconnaissance.*

ESSAI

SUR LA PRESSION INTERNE DES FLUIDES

en relation avec quelques propriétés physico-chimiques

INTRODUCTION

L'étude de la pression interne et des forces moléculaires a été approfondie dans les domaines suivants : 1. la thermodynamique ; 2. la théorie cinétique ; 3. les phénomènes électrostatiques.

1° La thermodynamique nous donne des renseignements très précis sur la pression interne. Cependant cette manière de voir qui est parfaite au point de vue théorique, ne nous donne aucune idée sur le mécanisme intime du phénomène. Elle se contente d'exprimer les faits dans leur ensemble d'une manière précise et théorique. Quant aux forces individuelles entre les molécules, elle ne connaît rien.

2° La théorie cinétique a un caractère commun avec la thermodynamique. Comme la thermodynamique, la théorie moléculaire nous révèle la pression interne dans son ensemble. La manière de voir est moins théorique et moins précise. Le raisonnement de Van der Waals dans l'établissement de la formule sur $K = \frac{a}{V^2}$, formule qui a fait fortune, est d'origine plutôt intuitive, car un raisonnement rigoureux n'aurait pas pu y arriver. En échange l'équation d'état pénètre plus loin dans l'intimité des choses que la thermodynamique ; elle

permet d'exprimer la loi de l'attraction en fonction de la distance. M. Leduc et Van Laar parlent de la masse au carré. Un rapprochement avec la loi de la gravitation est visible.

3° L'étude de forces électrostatiques présente un caractère opposé à celui de la thermodynamique. On part des forces individuelles pour aboutir à l'ensemble de forces, but qui a été atteint seulement dans les cas les plus simples. On parle de la loi de Coulomb et de lois répulsives.

*
* *

Il paraît qu'un résultat provisoire peut être obtenu en approfondissant la notion de masse attractive de Van Laar. Nous faisons l'hypothèse que la pression interne d'un fluide peut être exprimée par

$$K \frac{\mathcal{M}^2}{d^{x+2}}.$$

Dans cette formule $\mathcal{M}$ représente la masse attractive, grandeur qui joue dans l'attraction moléculaire le même rôle que la masse ordinaire dans les phénomènes de gravitation et la charge électrique dans les phénomènes électrostatiques. L'étude qui suit a un but particulier : c'est d'établir certaines relations entre l'hypothèse exprimée par la formule précédente et diverses propriétés physico-chimiques, ainsi que de relever certains aspects particuliers de la pression interne.

CHAPITRE PREMIER

(Historique)

FAITS PRÉLIMINAIRES

I

PRESSION INTÉRIEURE DANS LA THERMODYNAMIQUE

Elle est exprimée par

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial t} - P.$$

Cette formule permet de connaître la pression intérieure au point critique.

En effet, ∂p est l'accroissement de la pression en fonction de la température, mais sous volume constant. On peut dès lors déterminer $\frac{\partial p}{\partial t}$ de données expérimentales, en observant qu'au point critique $\frac{\partial p}{\partial t}$ se confond avec l'accroissement de la tension maxima en fonction de la température sous volume variable

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_c = \left(\frac{dp}{dt}\right)_c.$$

On peut mettre $F = \frac{T}{P} \cdot \frac{dp}{dt}$. Au point critique on a $F_c = \frac{T_c}{P_c} \frac{dp}{dt}$. La pression intérieure devient

$$(F_c - 1)P_c.$$

C'est de cette expression que nous nous servirons dans le présent travail.

F_c peut être calculé de F par extrapolation. A son tour F peut être calculé ou bien directement de $F = \frac{T}{P} \cdot \frac{dp}{dt}$, ou bien de l'équation de tension de vapeur

$$\log \frac{P_c}{P} = f \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right).$$

En effet

$$- \frac{d \log p}{dt} = - f \frac{T_c}{T^2} + \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \frac{df}{dt}.$$

Mais

$$\frac{d \log p}{dt} = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{P}.$$

Donc

$$\frac{T}{P} \cdot \frac{dp}{dt} = f \frac{T_c}{T} - (T_c - T) \frac{df}{dt}.$$

Au-dessous du point critique on peut déterminer la pression intérieure en observant que la chaleur de vaporisation interne représente avec approximation le travail produit par les forces moléculaires.

II

PRESSION INTÉRIEURE DANS LA THÉORIE CINÉTIQUE

Elle est exprimée par $\frac{a}{V^2}$.

Critique de la formule $K = \frac{a}{V^2}$

Le raisonnement de Van der Waals est le suivant.

Les molécules qui se trouvent à l'intérieur d'un gaz se comportent comme si elles n'étaient pas soumises à aucune force attractive. La raison en est que les forces — qui en réalité existent — s'annulent réciproquement. Ce sont seulement les molécules qui se trouvent aux environs de la surface qui subissent une certaine force attractive vers l'intérieur. Van der Waals considère deux couches de molécules, l'une située à la surface, l'autre à l'intérieur. L'attraction étant proportionnelle aux nombres de molécules qui se trouvent dans chaque couche séparée, est proportionnelle au carré du nombre de molécules, c'est-à-dire au carré de la densité du gaz, donc $K = \frac{a}{V^2}$, a étant l'attraction spécifique.

Nous croyons que l'établissement de la formule $K = \frac{a}{V^2}$ revêt plutôt le caractère d'une intuition heureuse que celui d'un raisonnement rigoureux.

Les idées de Van der Waals peuvent être mises sous la forme suivante. On considère un volume gazeux divisé en deux parties égales A et B. Soit n le nombre de molécules et m la masse élémentaire. Quelle est donc la pression exercée par les molécules A sur les molécules B ?

Les faits restent les mêmes si on suppose que les molécules sont concentrées dans les points de gravitations respectifs. Dans ce cas l'attraction mutuelle sera évidemment

$$Kn^2m^2F(d) = Kn^2m^2 \frac{1}{d^x}$$

x étant inconnue et K un facteur de proportionnalité. Pour la pression on aura l'expression

$$Kn^2m^2 \frac{1}{d^2} \cdot \frac{1}{d^x}.$$

Or il est évident que n^2m^2 est indépendant du volume, car en augmentant ou en diminuant la pression extérieure, le nombre total n de molécules qui se trouvent respectivement dans A et B ne change pas. Le seul terme qui varie est $\frac{1}{d^{x+2}}$.

Nous développerons cette manière de voir dans le quatrième chapitre. Pour l'instant nous nous bornons à remarquer que la considération seul du nombre de molécules ne peut pas conduire à la loi de l'attraction en fonction de la distance.

Propriétés de la grandeur a

La grandeur a ayant un rôle important dans l'attraction moléculaire, nous croyons nécessaire de l'étudier de plus près. Ses propriétés peuvent être systématisées comme suit.

1. *Signification primitive de la grandeur a .* — Van der Waals l'appelle attraction spécifique de molécules. Elle

était regardée comme une constante pour un fluide donné.

2 a. *Relations entre la grandeur a et les grandeurs critiques.* — Ces relations diffèrent selon l'équation d'état envisagée.

L'équation de Van der Waals donne

$$a = 3P_c V_c^2 \quad \text{ou} \quad a = \frac{27}{8} RT_c b_c.$$

Celle de D. Berthelot

$$a = 3P_c V_c^2 T_c.$$

Celle de Wohl

$$a = 6P_c V_c^2 T_c.$$

On trouve un même résultat au point critique en partant des formules de M. Leduc et de Van Laar.

Dans la première de ces formules la pression intérieure est représentée par

$$\frac{9}{8} \frac{ART}{V^2} (4^x - 1).$$

A désignant le covolume b . En passant aux notations habituelles on a

$$\frac{9}{8} \frac{RTb}{V^2} (4^x - 1).$$

x étant l'inverse de la température réduite ($x = \frac{T_c}{T}$)

Au point critique on obtient :

$$\frac{27}{8} \frac{RTb}{V_c^2}.$$

Et pour a_c on a évidemment

$$a_c = \frac{27}{8} RTb.$$

Quoique la formule de M. Leduc ne s'applique pas au point critique, elle donne dans ce point un résultat identique avec les formules de Van der Waals.

Van Laar en admettant que la formule de Van der Waals est soumise au point critique, aux conditions $\left(\frac{dp}{dv}\right)_c = 0$ $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_c = 0$ trouve une expression analogue

$$a_c = \frac{8}{27} RT_c b_c \lambda.$$

La valeur de λ étant à peu près égale à l'unité. Basé sur d'autres considérations (voir plus bas), Van Laar trouve encore la formule

$$a_c = (F_c - 1) P_c V_c^2$$

Ces formules peuvent se partager en deux groupes : d'une part les expressions de Van der Waals, D. Berthelot, Wohl ; d'autre part, la seconde formule de Van Laar.

Les premières formules montrent que la forme générale de la relation est la même pour n'importe quelle substance, quelles que soient P_c , V_c , T_c . Il résulte, par exemple, qu'au point critique la pression interne d'un liquide $\frac{a}{V^2}$ est dans un rapport constant avec sa pression extérieure. Ces faits sont une conséquence du théorème des états correspondants. Or, nous savons que ce théorème n'est pas rigoureux. D'autre part, la méthode même par laquelle ont été obtenues ces équations conduit nécessairement aux théorèmes des états correspondants.

La seconde formule proposée par Van Laar revêt un caractère différent. Elle n'a rien à faire avec le théorème des états correspondants. Les formules, qui s'enchaînent parfaitement, n'admettent pas de simplifications qui déformeraient la réalité.

Comme ces théories ne sont pas très connues, nous reproduisons ici explicitement ses raisonnements :

On a

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

par différentiation on obtient

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{V-b}$$

et par multiplication avec $\frac{T}{P}$ on a au point critique

$$F_c = \left(\frac{T}{P} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_c = \left(\frac{T}{P} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{T_c}{P_c} \frac{R}{V_c - b_c} = 1 + \frac{a_c}{P_c V_c^2}$$

d'où

$$a_o = (F_c - 1)P_c V_c^2.$$

Dans cette formule, qui a été établie d'une manière différente que les formules des autres auteurs, F_c n'a pas nécessairement la même valeur pour toutes les substances, car elle varie avec leur nature (elle est comprise entre 4 et 8).

Si on combine cette formule avec celle de Van der Waals $\frac{a}{V^2}$, on trouve au point critique pour l'expression de la pression intérieure

$$(F_c - 1)P_c$$

même formule que celle trouvée par le thermodynamique.

2 b. *Variation de a pour une substance donnée.* — La formule de Van der Waals exprime que a est une constante indépendante de P , V , T . Mais lui-même fut plus tard incliné à croire que a n'est pas une constante rigoureuse.

Van der Waals a donné la formule

$$\frac{a}{a_c} = 1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right).$$

Clausius, Berthelot, Wohl, considerent le terme de pression interne comme variant, non seulement avec $\frac{1}{V^2}$, mais encore avec $\frac{1}{T}$. Ceci revient à admettre que si l'on

désigne par a la constante de Van der Waals et par a' , celle de Berthelot, par exemple,

$$a = \frac{a'}{T}.$$

Van Laar suppose également que la grandeur a est une fonction de T et même de V .

Il donne :

$$\frac{a}{a_c} = \sqrt[3]{\frac{V}{V_c}}$$

a étant la valeur de la constante au point critique et a la valeur à une température donnée.

3 a. *Relation entre la valeur de a d'une substance donnée et les valeurs respectives des composants.* — Une telle relation a été donnée seulement par Van Laar. Cet auteur admet que a est un produit de la masse attractive par elle-même. De ce fait il résulte immédiatement que $a^{\frac{1}{2}}$ est une propriété additive puisque la masse elle-même est une propriété additive.

On a donc :

$$\sqrt{a_c} = \sqrt{a_{c_1}} + \sqrt{a_{c_2}} + \sqrt{a_{c_3}} + \dots$$

$\sqrt{a_{c_1}}$, $\sqrt{a_{c_2}}$, étant des constants caractéristiques pour chaque atome différent. On admet en outre que les atomes placés au centre d'une molécule ont des constantes nulles.

Mais cette manière de voir n'est pas rigoureuse. Nous reviendrons sur cette question dans le paragraphe suivant.

3 b. La formule de Van Laar donne évidemment la variation de a_c , en fonction de la composition chimique de la substance.

4. *Signification a posteriori de la grandeur a .* — Cette signification apparaît comme suit.

Dans l'équation de Van der Waals elle est un produit d'une pression multipliée par le carré du volume, c'est-

à-dire le produit d'un travail par un volume. Dans l'équation de D. Berthelot elle apparaît comme le produit du carré d'un travail par le volume. Se plaçant à un autre point de vue, Van Laar admet sans démonstration rigoureuse que la grandeur a représente une masse attractive élevée à la puissance deux.

*Relations entre la pression interne
et la masse des molécules*

M. LEDUC écrit : « Si l'on considère divers gaz dont la molécule M occupe le même volume à la même température, le souvenir de la loi de Newton incite à supposer que le nombre des molécules par unité de volume étant le même, ainsi que leur vitesse de translation, la pression interne doit être proportionnelle au carré de la masse de molécules qui s'attirent c'est-à-dire à M^2 . Or, le tableau... ne montre rien de tel en général ».

Cependant en passant aux séries de substances organiques, M. Leduc trouve des différences constantes entre les racines carrées de pressions internes considérées comme ci-dessus. Pour les méthylamines on constate qu'à 15° , chaque substitution de CH_3 amène une augmentation constante de 0,021 atm. dans la pression interne.

M. LEDUC explique l'écart entre les pressions internes et les carrés des masses moléculaires par une différence de complexité des molécules.

Ces écarts peuvent être mieux expliqués en admettant que les masses attractives de molécules ne sont pas nécessairement égales à leur poids moléculaire. A l'aide de cette hypothèse van Laar arrive aux résultats suivants.

Masse attractive chez Van Laar. Critique

Van Laar admet que la grandeur a_c est un produit de la masse attractive par elle-même. La masse étant

une propriété additive, il résulte immédiatement que la racine carrée de a_c est aussi une propriété additive. La masse attractive est définie seulement par rapport à la grandeur a_c .

Van Laar pose

$$a_c = C\mu^2.$$

Cette manière de voir est exacte seulement dans de grandes lignes ; mais elle apparaît comme tout à fait approximative dès qu'on veut l'approfondir.

On ne peut pas songer d'y arriver en postulant quelque hypothèse ; sur les attractions moléculaires on ne connaît rien ou presque rien. Mais on peut arriver à approfondir ces relations par une sorte de détour. La constante a_c est une grandeur physique ; elle a donc des dimensions qui pourront dire si elle est vraiment ou non un produit de la masse par elle-même.

En effet

$$a_c = (F_c - 1)P_c V_c^2$$

mais F_c est un coefficient ; il n'a pas de dimensions. Donc a_c est un produit d'une pression par le carré du volume. Les dimensions de a sont dès lors

$$[a] = [MLT^{-2} \cdot L^{-2} \cdot L^3] = [M \cdot L^3 T^{-2}].$$

Pour qu'on ait $a_c = C\mu^2$, il faudrait que les dimensions de C soient

$$C = [M^{-1} L^3 T^{-2}]$$

ce qui, par analogie avec la constante d'attraction universelle, montre que l'attraction entre les molécules se fait conformément à d^{-4} , ce qui ne trouve aucune justification *a priori*, sinon celle que l'équation de Van der Waals est rigoureusement exacte. D'autre part, si on désigne par C la constante d'attraction universelle, il faudra écrire $a = C\mu^2 V^{\frac{2}{3}}$, ce qui n'est pas non plus un fait certain. En tous cas le postulat $a = C\mu^2$ n'est pas un fait évident. Donc la règle de l'additivité de $a^{\frac{1}{2}}$ n'est pas à l'abri de toute critique au point de vue théorique.

Au point de vue pratique, Van Laar admet l'hypothèse des atomes totalement ombrés. Les atomes placés au centre de molécules ont leurs forces attractives annulées totalement par les atomes environnants. Mais cette hypothèse n'est pas générale et il y a des exceptions. La règle a été prouvée dans environ 80 cas. Il faut observer que H et C ont des constantes différentes selon les composés. La règle de l'additivité de $a^{\frac{1}{2}}$ se trouve totalement en défaut pour les substances associées. Pour les autres substances on trouve quelquefois des différences de 10 %. Van Laar reconnaît qu'en général la vérification de cette règle n'est pas excellente.

III

FORCES ÉLECTROSTATIQUES

Debye arrive par des considérations sur le potentiel électrique à partager les gaz en trois groupes : 1. Les molécules sont ionisées ; 2. Les molécules sont neutres. Le centre de gravité de charges positives ne coïncide pas avec celui de charges négatives. La molécule est assimilable à un dipole électrique. Elle est caractérisée par l'existence d'un moment électrique. C'est le cas surtout de substances associées. Plus est grande la polarité, plus est grand le moment électrique, plus est grand le degré d'association ; 3. Les molécules sont toujours neutres, mais les centres de gravités coïncident. Elle est caractérisée par un moment d'inertie. C'est le cas de H^2 , N^2 , O^2 , d'hydrocarbures saturés, etc... Le moment électrique est plus facile à déterminer que le moment d'inertie. Debye arrive aussi à une relation entre le moment d'inertie τ et la grandeur a de Van der Waals, de sorte que si cette dernière est connue, l'autre elle est aussi connue.

$$a = \frac{9}{10} P_0 N \frac{\tau^2}{d^5}$$

P_0 étant l'indice de réfraction, α la distance élémentaire. Il serait souhaitable que l'on puisse calculer d'une manière différente τ , afin de pouvoir connaître la

grandeur a . Voilà maintenant l'ordre de grandeur des différentes constantes physiques.

La charge électrique élémentaire ..	$5 \cdot 10^{-10} \text{ gr.}^{\frac{1}{2}} \text{ cm.}^{\frac{3}{2}} \text{ sec}^{-1}$
Le rayon de la molécule.	10^{-8} cm.
Le moment électrique.,,.....	$5 \cdot 10^{-18} \text{ gr.}^{\frac{4}{3}} \text{ cm.}^{\frac{5}{3}} \text{ sec}^{-1}$
Le moment d'inertie	$5 \cdot 10^{-28} \text{ gr.}^{\frac{1}{2}} \text{ cm.}^{\frac{7}{2}} \text{ sec}^{-1}$

Enfin dans ce groupe de recherches, il faut ajouter les travaux de Born et d'autres savants. On a montré qu'entre les électrons et les ions s'exercent des forces attractives analogues aux lois de Coulomb et des forces répulsives en raison inverse d'une puissance très élevée de la distance.

CHAPITRE II

(Théorie)

PRESSION INTÉRIEURE ET MASSE ATTRACTIVE

Pression intérieure au point critique

La loi d'attraction moléculaire est encore un problème insoluble. Cependant on peut obtenir une solution provisoire satisfaisante de la manière suivante. En se basant sur les recherches faites dans les théories moléculaires ainsi que dans les phénomènes électrostatiques, on est conduit à admettre qu'entre les molécules s'exercent des forces attractives et des forces répulsives qui peuvent être représentées comme suit

$$(1) \quad K_1 \frac{M^2}{d^x} - K_2 \frac{M^2}{d^y}.$$

Nous désignerons par M la masse attractive d'une molécule gramme grandeur qui, on le verra, est en relation étroite avec les charges électriques de la molécule.

Avec une première approximation on peut négliger les forces répulsives, de sorte que (1) devient

$$(2) \quad K_1 \frac{M^2}{d^x}.$$

Pour la pression intérieure on obtient, en posant $V = d^3$.

$$K_1 \frac{\mathcal{M}^2}{V^{\frac{s+1}{3}}}$$

et au point critique

$$(3) \quad K_1 \frac{\mathcal{M}^2}{V_c^{\frac{s+1}{3}}}.$$

On peut déterminer les valeurs relatives de la masse attractive ainsi que l'inconnu x en comparant l'équation (3) avec les formules classiques qui donnent la pression intérieure d'un fluide.

La grandeur $\mathcal{M}$ doit satisfaire à 2 conditions :

1. Elle doit être une grandeur positive.
2. Elle doit être une grandeur additive.

Point de vue thermodynamique

La formule de la pression intérieure au point critique est

$$(4) \quad (F_c - 1)P_c.$$

En remplaçant P_c par $\frac{RT_c}{sV_c}$ on obtient :

$$(4') \quad \frac{F_c - 1}{s} \cdot \frac{RT_c}{V_c}.$$

Les formules (4) (4') doivent être égales à $K_1 \frac{\mathcal{M}^2}{V_c^{\frac{s+1}{3}}}$.

Donc

$$(5) \quad K_1 \frac{\mathcal{M}^2}{V_c^{\frac{s+1}{3}}} = (F_c - 1)P_c$$

d'où

$$(6) \quad \mathcal{M} = \sqrt{\frac{1}{K_1} (F_c - 1) P_c V_c^{\frac{s+1}{3}}}$$

ou

$$(6') \quad \mathcal{M} = \sqrt{\frac{1}{K_1} \frac{F_c - 1}{s} RT_c V_c^{\frac{s-1}{3}}}.$$

Point de vue de cinétique

Pour expression de la grandeur a au point critique, nous avons adopté la formule de Van Laar

$$(7) \quad a_c = (F_c - 1)P_c V_c^2$$

qu'on peut mettre aussi sous la forme

$$(7') \quad a_c = \frac{F_c - 1}{s} RT_c V_c.$$

La pression intérieure devient ainsi au point critique

$$(F_c - 1)P_c$$

expression tout à fait analogue à celle obtenue par voie thermodynamique.

Ceci montre que les relations (7) (7') trouvent une justification théorique, qui dépasse l'exactitude de la formule de Van der Waals sur laquelle elles reposent.

On peut exprimer la masse attractive en fonction de la grandeur a_c

$$(8) \quad \mathfrak{M} = \sqrt{\frac{1}{K_1} a_c V_c^{\frac{s-4}{3}}}.$$

ou bien en fonction de la pression intérieure au point critique P_{ic}

$$(8') \quad \mathfrak{M} = \sqrt{\frac{1}{K_1} P_{ic} V_c^{\frac{s+2}{3}}}.$$

Détermination de différentes grandeurs physiques

1. — Grandeur F_c

$F_c = \left(\frac{T}{P} \cdot \frac{dp}{dt} \right)_c$ peut être déterminée en partant de F .

Soit le cas du benzène. Dans la dernière colonne du tableau suivant nous avons calculé les valeurs de F pour diverses températures.

T abs.	P en mm.	$t_2 - t_1$	$P_2 - P_1$	$F = \frac{T}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$
353	755	20	680	10,10
363	1008			
373	1335			
453	7617	20	3033	7,75
463	9045			
473	10650			
523	22182	20	6670	7,02
533	25329			
543	28852	20	7453	7,01
553	32782			

On voit que F diminue très vite quand la température augmente. Au point critique $T_c = 561$ on obtient par extrapolation $F_c = 7.00$ approximative.

Cette méthode n'est pas rigoureuse, car $\frac{P_2 - P_1}{t_2 - t_1}$, ne se confond pas avec $\frac{dp}{dt}$, qu'à la limite.

Une autre méthode consiste à déterminer F_c au moyen de la formule

$$F = f \frac{T_c}{T} - (T_c - T) \frac{df}{dT}$$

(voir premier chapitre). Cette formule est plus compliquée que la précédente, cependant elle est préférable dans certains cas, car avec une première approximation on peut négliger le terme en df et d'autre part la valeur de f ne varie pas beaucoup avec la température.

C'est ainsi que dans le cas du benzène on a

T abs.	$f \log$	f	$f \frac{T_c}{T}$
363	2,85	6,55	10,10
463	2,85	6,55	7,95
533	2,96	6,81	7,20
543	2,98	6,87	7,10
553	3,00	6,90	7,03

Dans la seconde colonne sont les valeurs de f calculées au moyen de l'équation

$$\log \frac{P_c}{P} = f \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right).$$

A cause du logarithme il faut multiplier ces valeurs par 2.3 (colonne suivante). La dernière colonne contient les valeurs $f \frac{T_c}{T}$. On voit qu'avec une première approximation on peut confondre ces valeurs avec celles de F , c'est-à-dire qu'on peut écrire $F = f \frac{T_c}{T}$. A 560, température critique, on obtient $6.90 < F_c < 7.03$ en accord avec les données précédentes.

Dans le tableau II nous avons calculé pour diverses substances les valeurs de f au point d'ébullition à l'aide de la formule

$$f = \frac{\log P_c}{\frac{T_c}{T} - 1}$$

ainsi que les valeurs de f_c et F_c .

La détermination de F_c entraîne donc des calculs qui ne sont pas toujours aisés. Des erreurs expérimentales assez petites peuvent amener pour les valeurs de f et F des erreurs beaucoup plus grandes. Dans d'autres cas les données expérimentales ne sont pas bien connues ; et, dans bien des cas elles manquent complètement.

Il est donc souhaitable qu'on puisse substituer aux formules précédentes d'autres formules qui ne contiennent pas la grandeur F_c . Cela n'est possible qu'en substituant à des formules rigoureuses, d'autres moins exactes, mais qui ont l'avantage d'être faciles à calculer et de contenir des grandeurs mieux connues que F_c .

2. — Grandeur a_c

Les formules de Van der Waals, de D. Berthelot, etc., sont loin d'être exactes à cause du théorème des états

correspondants. Ainsi la formule $a_c = 3P_c V_c^2$ comparée à $a_c = (F_c - 1) P_c V_c^2$ donne pour les substances, telles que les hydrocarbures, l'éther, de différences de 50 %, car $a_c = (F_c - 1) P_c V_c^2$ devient dans ce cas appr. $a_c = 6P_c V_c^2$.

Cependant la formule $a_c = 3,5 RT_c b_c$, retrouvée aussi par une méthode différente, est plus près de la réalité.

Dans cette formule b_c est donnée par $b_c = \frac{RT_c}{8P_c}$ de sorte que

$$(9) \quad a_c = 3,5 RT_c b_c$$

peut s'écrire encore

$$(9') \quad a_c = \frac{3,5}{8} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}.$$

Ces formules, et surtout la dernière, ne sont valables que pour les substances normales, car, pour les substances associées, $b_c = \frac{RT_c}{8P_c}$ est en défaut. La formule (9) peut être mise encore sous la forme $a_c = 3,5 \frac{s}{r} P_c V_c^2$ qui combinée avec $rs = 8$ (toujours valable pour les seules substances normales) donne $a_c = \frac{3,5}{8} s^2 P_c V_c^2$. Cette formule comparée à $a_c = (F_c - 1) P_c V_c^2$ exige $\frac{F_c - 1}{s^2} = \text{const.}$, c'est-à-dire que le carré du coefficient critique soit proportionnel à $F_c - 1$.

Si dans la formule (9) on prend b_c proportionnel à V_c (dans le rapport $b_c = \frac{V_c}{2,10}$) on obtient

$$(10) \quad a_c = 1,65 RT_c V_c.$$

Cette dernière formule s'applique aux substances normales avec température critique moyenne, ainsi qu'aux substances associées. Elle tombe en défaut lorsque la température critique est petite.

Elle exige $\frac{F_c - 1}{s} = \text{const.}$, au lieu de $\frac{F_c - 1}{s^2} = \text{const.}$ trouvé précédemment.

Nous avons remplacé les formules initiales par deux autres formules, qui contiennent des grandeurs mesurables directement. Ces deux formules ne sont pas rigoureuses : mais elles se compensent mutuellement. Les formules (9 et 9') sont applicables pour les substances normales, qu'elles aient des grandeurs critiques moyennes ou petites, mais elles tombent en défaut pour les substances associées. La formule (10) est applicable aux substances dont les grandeurs critiques sont grandes, qu'elles soient normales, ou associées, mais elle est en défaut dans le cas de substances avec des grandeurs critiques petites, celles qui se rapprochent des substances idéales.

On peut donc partager les corps en 3 classes :

Substances	Domaine d'application des formules
Avec T_c petite (voisin de l'état idéal)	(9)
Avec T_c moyen { Substances normales) . . .	{ 9 et 10)
{ Substances associées	(10)

Pour corriger la formule (9) on n'a qu'à la multiplier par

$$\frac{F_c - 1}{S} \cdot \frac{V_c}{b_c} \cdot \frac{27}{8} \cdot \frac{1}{\lambda}.$$

Le terme de correction pour la formule (10) est

$$\frac{F_c - 1}{S} \cdot \frac{1}{1,65}.$$

Nous donnons dans le 3^e tableau les valeurs de a_c d'après les trois formules :

$$a_c = (F_c - 1)P_c V_c^2, \quad a_c = 3,5 RT_c b_c, \quad a_c = 1,65 RT_c V_c.$$

Nous avons donné aussi les valeurs de $\sqrt{a_c}$, parce qu'elles sont intéressantes pour la détermination de la masse attractive. Les valeurs de $a_c = 3,5 RT_c b_c$ sont celles de Van Laar.

En ce qui concerne le choix des unités dans lesquelles nous exprimons la grandeur a , nous nous sommes arrêté-

tés aux unités (litres)² (atmosphères) parce qu'elles sont les plus employées. Van Laar exprime la grandeur a_c en (vol. avog.)² (atm.), prenant comme unité du volume le volume d'Avogadro 22.400 litres. Pour passer donc des valeurs de a_c exprimée en (vol. avog.)² atm. aux unités ordinaires on n'a qu'à multiplier par $(22.4)^2 = 501$. Il faut cependant remarquer que Van Laar donne les valeurs de $10^4 a_c$, de sorte qu'en réalité il faut multiplier seulement par 0,05.

3. — Pression intérieure

Nous avons calculé la pression intérieure d'après les formules

$$(11) \quad (F_c - 1)P_c$$

$$(12) \quad \frac{3,5 RT_c b_c}{V_c^2}$$

$$(13) \quad \frac{1,65 RT_c}{V_c}$$

La formule (12) correspond à (9) et la formule (13) à (10). A quelques exceptions près, qui s'expliquent parce que ces formules ont de domaines de valabilités différentes, la concordance est satisfaisante.

Remarquons que la plus petite pression intérieure est celle de l'hydrogène, et que la plus grande pression intérieure est celle de l'eau.

Le rapport $\left(\frac{P_i}{P}\right)_c$ représenté par $F_c - 1$, varie assez peu pour la grande majorité de substances : la pression intérieure au point critique est à peu près 6 fois plus grande que la pression critique elle-même. Cependant pour l'hydrogène ce rapport est seulement de 4, pour l'alcool méthilique il est de 7,5.

La formule (13) peut être mise encore sous une autre forme. Par approximation on a $V_c = 3V$, V étant le

TABLEAU I

Valeurs numériques de grandeurs critiques

Substances	T _c	P _c	V _c	$s = \frac{RT_c}{P_c V_c}$
H ₂	33	12,80	0,070	3,00
N ₂	126	33,5	0,090	3,42
O ₂	154	50	0,075	3,36
Cl ₂	417	84,5	0,115	3,56
HCl	324	81,7	0,080	4
H ₂ O	647	217	0,054	4,55
H ₂ S	373	89	0,095	3,55
NH ₃	406	112	0,075	4,00
NO	180	64	0,070	3,50
N ₂ O	310	72	0,095	3,70
SO ₂	430	77	0,120	3,80
CO	135	34,6	0,088	3,60
CO ₂	304	73,00	0,095	3,60
SnCl ₄	592	37	0,350	3,70
CH ₄	190	56 (45)	0,080 (0,100)	3,45
C ₆ H ₁₂	470	33	0,310	3,73
C ₆ H ₁₄	507,9	29,6	0,367	3,75
C ₇ H ₁₆	540	26,9	0,427	3,76
C ₈ H ₁₈	570	24,6	0,490	3,77
C ₂ H ₄	282	50,5	0,135	3,42
C ₂ H ₂	308	61,6	0,115	3,55
C ₆ H ₆	561	47,9	0,256	3,73
CCl ₄	556	45,00	0,276	3,68
CHCl ₃	536	53,8	0,220	3,72
C ₂ H ₄ Cl ₂	560	53	0,220	4,00
CH ₂ Cl	415	73	0,120	3,80
C ₆ H ₅ F	560	44,6	0,270	3,80
C ₆ H ₅ Cl	632	44,6	0,307	3,78
C ₆ H ₅ B ₂	670	44,6	0,323	3,81
C ₆ H ₅ J	721	44,6	0,350	3,78
(C ₂ H ₅) ₂ O	470	35,6	0,280	3,85
CH ₃ OH	513	78,5	0,118	4,45
C ₂ H ₅ OH	527	63,00	0,167	4,10
C ₃ H ₇ OH	537	50,2	0,217	4,00
CH ₃ COOH	594	57	0,170	5,00
HCOOCH ₃	487	59,2	0,170	3,98
CH ₃ COOCH ₃	507	45,3	0,228	3,94
C ₂ H ₅ COOCH ₃	530	39,5	0,282	3,90
C ₃ H ₇ COOCH ₃	554	34,3	0,340	3,89
CH ₃ COOC ₂ H ₅	508	46,7	0,230	3,94
CH ₃ COOC ₂ H ₅	523	38,00	0,286	3,89
C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	546	33,2	0,340	3,88

TABLEAU II

 Valeurs numériques de f_c , f_e , F_c

Substances	f_c	f_e app.	F_c app.	$\frac{F_c - 1}{s}$ app.	$F_c - 1 \cdot \frac{1}{s \cdot 1.65}$ app.
H ₂	1,75	2,15	4,9	1,30	0,80
N ₂	2,48	2,60	6,00	1,45	0,88
O ₂	2,38	2,50	5,80	1,40	0,85
Cl ₂	2,60	2,90	6,65	1,60	0,97
HCl	2,70	2,90	6,70	1,42	0,86
H ₂ O	3,20	3,30	7,60	1,47	0,88
H ₂ S	2,55	2,90	6,70	1,60	0,97
NH ₃	2,97	3,10	7,10	1,52	0,92
NO	3,90	3,00 ?	6,90	1,70	1,03
N ₂ O	2,72	2,90	6,70	1,65	1,00
SO ₂	2,94	3,10	7,10	1,60	0,97
CO	2,50	2,70	6,20	1,45	0,88
CO ₂	3,30	3,00	6,90	1,65	1,00
SnCl ₄	3,00	3,10	7,10	1,65	1,00
CH ₄	2,20-2,40	$\left\{ \begin{array}{l} 2,45 \\ 2,70 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,70 \\ 6,20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,35 \\ 1,50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,83 \\ 0,91 \end{array} \right.$
C ₂ H ₁₂	2,90	3,10	7,10	1,63	0,99
C ₂ H ₁₄	3,02	3,20	7,35	1,66	1,01
C ₂ H ₁₆	3,15	3,30	7,60	1,72	1,04
C ₂ H ₁₈	3,25	3,35	7,70	1,73	1,05
C ₂ H ₄	2,55	2,65	6,10	1,50	0,91
C ₂ H ₂	2,85	3,00	6,90	1,65	1,00
C ₆ H ₆	2,85	3,05	7,00	1,60	0,97
CCl ₄	2,80	2,95	6,80	1,60	0,97
CHCl ₃	2,85	3,00	6,90	1,60	0,97
CH ₃ Cl	2,80	2,95	6,80	1,52	0,92
C ₂ H ₄ Cl ₂	3,00	3,15	7,20	1,55	0,93
C ₂ H ₅ F	2,95	3,08	7,10	1,60	0,97
C ₆ H ₅ Cl	2,94	3,07	7,07	1,60	0,97
C ₆ H ₅ Cl	2,94	3,06	7,05	1,60	0,97
C ₆ H ₅ Br	2,93	3,05	7,03	1,60	0,97
(C ₂ H ₅) ₂ O	3,00	3,15	7,20	1,60	0,97
CH ₃ OH	3,65	3,70	8,50	1,66	1,01
C ₂ H ₅ OH	3,83	3,70	8,50	1,81	1,10
C ₂ H ₄ OH	3,80	3,60	8,30	1,81	1,10
CH ₃ COOH	3,40	3,60	8,30	1,47	0,88
HCOOCH ₃	2,97	3,05	7,00	1,53	0,93
CH ₃ COOC ₂ H ₅	3,11	3,20	7,35	1,60	0,97
C ₂ H ₅ COOCH ₃	3,20	3,30	7,60	1,70	1,03
C ₂ H ₅ COOCH ₃	3,25	3,35	7,70	1,70	1,04
CH ₃ COOH ₂	3,04	3,12	7,20	1,60	0,98
CH ₃ COOC ₂ H ₅	3,20	3,30	7,60	1,70	1,03
C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	3,25	3,35	7,70	1,71	1,04

TABLEAU III

Valeurs numériques de la grandeur a_c

Substances	a_c			$\frac{1}{2} a_c$		
	I	II	III	I	II	III
H ₂	0,250	0,240	0,300	0,50	0,490	0,550
N ₂	1,35	1,35	1,51	1,17	1,16	1,23
O ₂	1,38	1,36	1,55	1,19	1,17	1,27
Cl ₂	6,00	5,75	6,25	2,45	2,40	2,50
HCl	3,00	3,50	3,50	1,70	1,87	1,87
H ₂ O	4,10	5,15	4,70	2,05	2,25	2,15
H ₂ S	4,65	4,55	4,75	2,15	2,14	2,18
NH ₃	3,60	4,25	4,00	1,90	2,07	2,00
SO ₂	6,70	6,90	6,90	2,65	2,65	2,55
NO	1,60	1,43	1,65	1,25	1,20	1,30
N ₂ O	3,70	3,85	3,90	1,92	1,95	1,97
CO	1,45	1,50	1,55	1,20	1,22	1,25
CO ₂	4,00	3,65	3,90	2,00	1,91	1,97
SnCl ₄	28	27,7	28	5,30	5,25	5,30
CH ₄	{ 1,70 2,15	{ 1,85 2,25	{ 2,10 2,55	{ 1,30 1,47	{ 1,35 1,50	{ 1,45 1,60
C ₅ H ₁₂	19,4	19,4	19,6	4,40	4,40	4,42
C ₆ H ₁₄	25,50	25,25	25,20	5,05	5,02	5,01
C ₇ H ₁₆	32,00	31,50	31,00	5,65	5,60	6,55
C ₈ H ₁₈	39,50	28,20	37,70	6,30	6,20	6,15
C ₂ H ₄	4,50	4,50	5,00	2,15	2,15	2,25
C ₂ H ₂	4,40	4,40	4,75	2,11	2,11	2,17
C ₆ H ₆	18,50	19,2	19,4	4,30	4,38	4,40
CCl ₄	20	20	20,65	4,45	4,45	4,55
CH ₃ Cl	6,10	6,70	6,80	2,45	2,55	2,60
CHCl ₃	15,00	15,50	16,00	3,90	8,95	4,00
C ₂ H ₄ Cl ₂	15,50	17,30	17,80	3,95	4,15	4,20
C ₆ H ₅ F	19,50	20,40	20,20	4,35	4,50	4,50
C ₆ H ₅ Cl	25,20	26,20	26,10	5,00	5,10	5,10
C ₆ H ₅ Br	28,50	29,50	29,20	5,65	5,45	5,40
C ₆ H ₅ J	33,00	34,20	34,00	5,75	5,85	5,80
(C ₂ H ₅) ₂ O	17,00	17,80	17,70	4,10	4,20	4,20
CH ₃ OH	8,20	9,80	8,20	4,85	2,15	2,85
C ₂ H ₅ OH	12,50	12,30	11,70	3,55	3,50	3,40
C ₃ H ₇ OH	17,50	16,70	15,90	4,20	4,90	4,00
CH ₃ COOH	16,00	18,10	13,60	3,30	4,25	3,70
HCOOCH ₃	11,80	11,60	11,35	3,25	3,40	3,35
CH ₃ COOCH ₃	16,50	16,10	15,65	4,05	4,00	3,95
C ₂ H ₅ COOCH ₃	20,70	20,70	20,20	4,55	4,56	4,50
C ₃ H ₇ COOCH ₃	25,00	26,10	25,40	5	5,10	5,05
CH ₃ COOC ₂ H ₅	16,00	16,00	15,50	4,00	4,00	3,8
C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	28,20	20,90	28,20	4,50	4,55	4,50
C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	25,06	26,10	25,30	5	5,15	5,05

TABLEAU IV

Valeurs numériques de la pression interne au point critique

Substances	I $(F_c - 1)P_c$	II $3,5 \frac{RT_c b_c}{V_c^2}$	III $1,65 \frac{RT_c}{V_c}$
H ₂	50	50	61
N ₂	167	166	189
O ₂	238	243	276
Cl ₂	460	440	480
HCl	470	550	540
H ₂ O	1 400	1 770	1 610
H ₂ S	515	505	530
NH ₃	670	760	730
NO	350	320	360
N ₂ O	410	440	440
SO ₂	470	480	480
CO	185	195	205
CO ₂	430	380	440
SnCl ₄	425	227	230
CH ₄	215-280	225-290	255-325
C ₃ H ₁₂	201	202	204
C ₆ H ₁₄	188	187	187
C ₇ H ₁₆	177	173	172
C ₈ H ₁₈	164	159	157
C ₉ H ₂₀	255	250	280
C ₂ H ₂	360	345	360
C ₆ H ₆	285	295	295
CCl ₄	260	260	270
CHCl ₃	315	320	330
CH ₃ Cl	425	460	465
C ₂ H ₄ Cl ₂	330	360	370
C ₆ H ₅ F	273	280	280
C ₆ H ₅ Cl	270	280	279
C ₆ H ₅ Br	270	280	278
C ₆ H ₅ I	268	280	277
(C ₂ H ₅) ₂ O	220	225	225
CH ₃ OH	590	700	585
C ₂ H ₅ OH	460	440	410
C ₃ H ₇ OH	365	345	335
CH ₃ COOH	415	620	470
HCOOCH ₃	360	390	385
CH ₃ COOCH ₃	295	305	300
C ₂ H ₅ COOCH ₃	260	260	255
C ₃ H ₇ COOCH ₃	225	225	220
C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	285	300	295
C ₂ H ₅ COOC ₃ H ₇	250	255	250
C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	220	225	215

volume à la température ordinaire. La formule (13) devient

$$(14) \quad \frac{0,55 RT_c}{V}.$$

C'est là une formule approchée. Cependant son intérêt n'est pas moindre. On peut calculer la pression intérieure d'une substance au point critique connaissant seulement la température critique et le volume à la température ordinaire.

La formule (14) peut encore s'écrire

$$\frac{1}{21} \frac{T_c}{V}$$

V étant exprimé en litres.

Détermination de la masse attractive

Les valeurs relatives des masses attractives peuvent être déterminées en partant des données expérimentales. Cette tâche serait facile si l'on connaissait rigoureusement la loi de l'attraction moléculaire en fonction de la distance. Si on admettait que cette loi est celle exprimée par l'équation de Van der Waals, c'est-à-dire d^{-4} , la masse attractive serait simplement la racine carrée de la grandeur a (comme dans la théorie de Van Laar). Cependant la loi d'attraction, conformément à la puissance moins quatre de la distance, est un fait à peu près exact seulement pour les gaz sous faibles pressions (Amagat, Leduc). Pour des grandes pressions et à plus fort raison au point critique et dans la phase liquide, cette loi n'est plus valable (pour CO_2 sous de grandes pressions M. Leduc admet $\frac{a}{V^{2,4}}$ au lieu de $\frac{a}{V^2}$).

Dès lors, pour calculer les valeurs relatives de masses attractives des données expérimentales, il faut leur imposer certaines conditions. Les plus simples sont

évidemment celles déjà signalées ; elles sont presque des axiomes. La masse attractive doit être une grandeur positive et additive. En outre, si c'est possible, elle doit être indépendante des autres grandeurs, telles que la pression, le volume, la température.

Pour la détermination de masses attractives au point critique les deux premières conditions sont non seulement nécessaires mais aussi suffisantes.

En faisant dans la formule $K = 1$, c'est-à-dire en considérant la valeur relative on a

$$(15) \quad \mathcal{M} = \sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{x+2}{3}}}.$$

Pour la détermination de $\mathcal{M}$ nous avons suivi une méthode qui rappelle celle par laquelle M. Leduc a établi que dans une même série organique les différences entre les racines carrées de pressions intérieures réduites à un même volume sont constantes. Cependant c'est seulement après avoir développé notre théorie que nous avons pris connaissance de la relation établie par M. Leduc entre les masses de molécules et les pressions intérieures.

La méthode à suivre est la suivante. Nous considérons une série organique, pour laquelle les données expérimentales sont mieux connues et qui, en outre, ne contient que des substances normales. Nous nous sommes arrêtés à la série des hydrocarbures saturés. Nous calculerons pour les divers termes le produit

$$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{x+2}{3}}}$$

qui peut être mis sous une autre forme en remplaçant F_c et P_c comme précédemment. Nous remarquons que dans le cas des hydrocarbures saturés les autres formules approchées ne donnent que des erreurs négligeables, ce qui est un motif de plus pour prendre cette série comme point de départ. Nous donnerons à l'inconnue x différentes valeurs particulières et nous calculerons pour chaque valeur différente de x , les constantes caracté-

ristiques de C et H à l'aide des équations à deux inconnues. Le résultat sera satisfaisant, dans le cas où les constantes de C et H satisferont aux conditions établies plus haut. Les valeurs de x seront des valeurs numériques entières, puisque ces valeurs correspondent à des puissances entières dans la loi d'attraction moléculaire.

PREMIER CAS : $x = 2$. — Ce cas correspond à une attraction conformément à d^{-2} , c'est-à-dire à celle exprimée par la loi de Newton.

Notre produit devient

$$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{4}{3}}}.$$

Substances	$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{4}{3}}}$	Δ
CH ₄	3,97-3,27	
C ₅ H ₁₂	6,54	0,51
C ₆ H ₁₄	7,03	0,49
C ₇ H ₁₆	7,54	0,51
C ₈ H ₁₈	8,03	

A l'aide des équations

$$\begin{aligned} 5C + 12H &= 6,54 \\ C + 2H &= 0,50. \end{aligned}$$

On obtient $H = 2,02C = -3,54$. La valeur de la constante du C étant négative, nous rejetons ce cas. De plus les valeurs de C et H ne satisfont pas pour CH₄.

DEUXIÈME CAS : $x = 4$. — Ce cas correspond à la loi d^{-4} , c'est-à-dire conformément à celle exprimée par l'équation de Van der Waals.

Notre produit devient

$$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^2}.$$

C'est le cas envisagé par Van Laar

Substances	$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^2}$	Δ
CH ₄	1,35-1,50	
C ₅ H ₁₂	4,40	0,63
C ₆ H ₁₄	5,03	0,64
C ₇ H ₁₆	5,67	0,63
C ₈ H ₁₈	6,30	

Les différences sont comme précédemment assez constantes. Les équations

$$5C + 12H = 4,40$$

$$C + 2H = 0,63$$

fournissent $H = 0,62$, $C = -0,62$.

De nouveau la constante du C a une valeur négative. Nous rejettons également ce cas.

TROISIÈME CAS : $x = 6$. — Ce cas correspond à d^{-6} .

Notre produit devient

$$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{8}{3}}}.$$

Substances	$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{8}{3}}}$	Δ
CH ₄	0,62-0,69	
C ₅ H ₁₂	2,95	0,65
C ₆ H ₁₄	3,60	0,65
C ₇ H ₁₆	4,25	0,65
C ₈ H ₁₈	4,90	

On obtient $C = 1,05$, $H = -0,15$. C'est maintenant l'hydrogène dont la constante a une valeur négative.

QUATRIÈME CAS : $x = 8$. — L'attraction se ferait conformément à d^{-8} .

La formule devient

$$\sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{10}{3}}}.$$

Substances	$\sqrt{(F_c - 1)P_c V^{\frac{10}{3}}}$	Δ
CH ₄	0,316	
C ₃ H ₁₂	1,97	
C ₆ H ₁₄	2,60	0,63
C ₇ H ₁₆	3,23	0,63
C ₈ H ₁₈	3,87	0,63

On obtient $C = 1,80$ $H = -0,59$. De plus, ces valeurs introduites dans CH₄ donnent pour cette substance une constante négative !

Les essais tentés jusqu'à présent montrent que la valeur de x doit être comprise entre 4 et 6.

CINQUIÈME CAS : $x = 5$. — L'attraction se fait conformément à d^{-5} .

Le produit devient

$$\sqrt{(F_c - 1)P_c V^{\frac{7}{3}}}$$

Substances	$\sqrt{(F_c - 1)P_c V^{\frac{7}{3}}}$	Δ
CH ₄	0,92-1,08	
C ₃ H ₁₂	3,60	
C ₆ H ₁₄	4,26	0,66
C ₇ H ₁₆	4,94	0,68
C ₈ H ₁₈	5,60	0,66

On a

$$5C + 12H = 3,60$$

$$C + 2H = 0,66.$$

Donc $C = 0,35$, $H = 0,15$.

Pour la première fois nous obtenons pour les deux constantes des valeurs positives. De plus, ces valeurs introduites dans CH₄ donnent 0,96 au lieu de 0,92 (avec $P_c = 54$) et 1,08 (avec $P_c = 45$) ce qui est assez satisfaisant. Donc, ce cas est celui qui est plus près de la réalité

La valeur relative de la masse attractive s'exprime par la formule

$$M = \sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{7}{2}}}$$

Si l'on prend pour valeurs de la pression intérieure celles obtenues en partant de la relation $P_i = 1,65 R \frac{T_c}{V_c}$, nous trouvons comme valeurs relatives des masses attractives les suivantes :

CH ₄	0,92-1,04
C ₂ H ₁₂	3,50
C ₃ H ₁₄	4,23
C ₄ H ₁₈	4,86
C ₅ H ₂₂	5,50

Les constantes atomistiques deviennent $C = 0,18$, $H = 0,225$. Nous tiendrons à ces valeurs de constantes parce que les résultats qu'on obtient dans la suite sont plus satisfaisants.

On peut objecter qu'on pourrait trouver des résultats semblables aussi avec des puissances fractionnaires comprises entre $x = 4$ et $x = 6$. Les essais que nous avons faits montrent que pour $x = 4,5$ la valeur de la constante de C est négative, pour $x = 5,5$ celle de H est également négative. La limite des variations de x est ainsi restreinte entre 4,5 et 5,5. Pour raisons de simplicité nous avons choisi $x = 5$.

Attraction moléculaire en fonction de la distance

La formule (2) devient avec $x = 5$

$$(16) \quad K \frac{M^2}{d^5}$$

Au point critique les molécules s'attirent en raison inverse de la cinquième puissance de la distance.

PRESSION INTÉRIEURE AU-DESSOUS DU POINT CRITIQUE

L'équation thermodynamique

$$\lambda = T \frac{dP}{dt} (V_1 - V_2) - RT$$

fournit un moyen de déterminer la loi d'attraction moléculaire au-dessous du point critique. En effet, avec une première approximation, la chaleur de vaporisation interne peut être identifiée au travail des forces moléculaires. Cette identification serait rigoureuse si l'on ne tenait pas compte du principe de Nernst.

En désignant par K (notation de Van der Waals) la pression interne, la variation de l'intégrale de K dans le phénomène de la vaporisation devra être égale à λ .

On a donc

$$(17) \quad \int_{V_1}^{V_2} K dv = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dv = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = T \frac{dP}{dt} (V_2 - V_1) - RT.$$

Aux basses températures on obtient

$$\frac{a}{V_1} = T \frac{dP}{dt} V_2 - RT$$

et par suite

$$(18) \quad K = \frac{a}{V_1^2} = T \frac{dP}{dt} \frac{V_2}{V_1} - RT$$

avec $\frac{RT}{V_2} = P$ la pression interne devient

$$T \frac{dP}{dt} \frac{V_2}{V_1} - \frac{PV_2}{V_1}.$$

En posant $\frac{T}{P} \frac{dP}{dT} = F$ on obtient finalement

$$(19) \quad (F - 1)P \frac{V_2}{V_1}.$$

Van Laar obtient par d'autres méthodes la relation

$$(20) \quad a = (F - 1)PV_1V_2$$

qui combinée avec $\frac{a}{V_2}$, donne la formule (19).

La relation (19) est en parfait accord avec les relations établies précédemment, car au point critique elle devient

$$(F_c - 1)P_c.$$

La formule (19) représente la pression intérieure d'un fluide sur toute l'étendue de la phase liquide. La formule $(F_c - 1)P_c$ en est un cas particulier.

D'autre part, la relation empirique $aV_2^{\frac{1}{3}} = a_c V_c^{\frac{1}{3}}$ s'applique à la plupart des substances liquides. Combinant cette formule avec la relation (20) et $(F_c - 1)P_c$ on obtient :

$$(21) \quad (F - 1)PV_1V_2V_1^{\frac{1}{3}} = (F_c - 1)P_c V_c^{\frac{1}{3}} V_c^{\frac{1}{3}}.$$

Il en résulte, conformément au paragraphe précédent, que les deux membres de la formule (21) représentent tous les deux le carré de la masse attractive. Donc $\mathcal{M}$ est indépendante de P , V , T , c'est-à-dire qu'elle satisfait à notre troisième condition.

A ces résultats, on peut objecter que la relation $aV_2^{\frac{1}{3}} = a_c V_c^{\frac{1}{3}}$ ne s'applique pas dans le cas de H_2 , He , Ag , que l'expression de $\mathcal{M}$ au-dessous du point critique (formule 20) n'est symétrique, que dans le cas de gaz $\mathcal{M}$ aurait une valeur différente. Cependant il faut remarquer que tout ce qu'on vient de dire n'est pas rigoureux du fait des hypothèses initiales : on a négligé les forces répulsives dès le commencement de ce travail, et dans le présent paragraphe on n'a pas tenu compte du prin-

cipe de Nernst. Néanmoins la constance de la masse attractive dans le cas de liquides est un résultat assez satisfaisant.

Pression intérieure et concentration moléculaire

Au point critique on a pour la grande majorité des substances

$$\frac{P_c}{C_m} = \text{const. } T_c$$

en désignant par C_m la concentration moléculaire. D'autre part, la pression interne au point critique est $P_{ic} = (F_c - 1) P_c$ et en général $F_c = 7,2$.

Donc

$$\frac{P_{ic}}{C_m} = \text{const. } T_c$$

Cette formule prend un caractère plus important à la température ordinaire. Ici, la pression extérieure est négligeable par comparaison à la pression interne

$$P_i(V - b) = RT \quad \text{et} \quad \frac{P_i}{C_m} \left(1 - \frac{1}{r}\right) = RT$$

désignant par r le rapport $\frac{V}{b}$.

Avec une certaine approximation, on peut admettre $r = \text{const.}$, de sorte que

$$(22) \quad \frac{P_i}{C_m} = \text{const.}$$

A la température ordinaire la concentration moléculaire ou bien son équivalent le degré d'entassement moléculaire d'un liquide (voir chap. suiv.) mesure avec approximation sa pression interne. Cette relation n'est pas rigoureuse. Cependant son intérêt n'est pas moindre : l'ordre de grandeur de la pression intérieure d'un liquide est toujours connu dès que l'on connaît sa densité et son poids moléculaire.

A cause de la formule (14), la relation (22) est d'autant plus exacte qu'on l'applique à de substance dont la température critique n'est pas très différente.

Substances	Pression intérieure à la température ordinaire	Degré d'entassement $\frac{100 d}{M}$	Rapport
H ₂ O	16 500 ?	5,56	3 000
SO ₂	5 000	2,30	2 200
C ₈ H ₁₈	1 900	0,62	3 000
C ₆ H ₆	3 300	1,05	3 200
(C ₂ H ₅) ₂ O	2 500	1,00	2 500

Donc le rapport est sensiblement constant.

D'une manière générale la pression intérieure à la température ordinaire est environ 10-12 fois plus grande qu'à la température critique.

MASSE ATTRACTIVE

Propriétés générales. — La masse attractive, telle que nous venons de la définir, est analogue à la masse proprement dite dans les phénomènes de gravitation et à la charge électrique dans les phénomènes électrostatiques.

Sa définition n'est pas rigoureuse, car on n'a pas tenu compte de forces répulsives. Cependant les résultats qu'on obtient ainsi sont satisfaisants.

Elle est une grandeur positive et additive. En outre elle est constante sur toute l'étendue de la phase liquide, c'est-à-dire indépendante des autres grandeurs P, V, T .

Le fait que la masse attractive est indépendante de l'état du corps permet de résoudre un problème secondaire, mais qui n'a pas moins d'importance. Van Laar se demandait dans quel état il fallait la prendre pour lui attribuer le caractère additif et il était arrivé à la conclusion très logique d'ailleurs qu'il faut la considérer au point critique, c'est-à-dire dans des états correspondants. Or, cette question ne se pose plus pour la masse attractive, telle que nous l'avons définie plus haut.

La propriété la plus importante de la masse attractive c'est l'additivité. Elle est exprimée par la formule

$$(23) \quad \mathcal{M} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$$

c_1, c_2, c_3 sont des constantes caractéristiques pour chaque sorte d'atome. Cependant ces constantes sont moins des constantes atomistiques que des constantes de valences.

Elles peuvent varier pour un même atome selon la nature de la liaisons dans laquelle est engagé l'atome.

Avant d'aller plus loin, remarquons qu'on ne peut avoir, en ce qui concerne la vérification de l'additivité de la masse attractive, une précision plus grande que 5 %. Cela tient à ce que les grandeurs P_c et F_c ne sont pas connues d'une manière rigoureuse, et que les autres formules, qui ne les contiennent pas, sont des formules approchées. D'autre part, une très légère différence dans le produit $a_c^{\frac{1}{2}} V_c^{\frac{1}{6}}$ des hydrocarbures amène pour les constantes de C et H des différences beaucoup plus grandes.

Vérification de l'additivité de la masse attractive. — Le tableau suivant donne quelques valeurs atomistiques fondamentales :

H = 0,15, 0,225			
C = 0,18, 0,36, 0,54	N = 0,39, 0,585	O = 0,38, 0,57, 0,76	F = 0,38?
	S = 1,00	Cl = 0,90	
		Br = 1,20	
		J = 1,50.	

La masse attractive de l'atome de l'hydrogène est 0,15 dans sa molécule et 0,225 ($0,15 \times \frac{3}{2}$) dans toutes les autres molécules. Ce fait paraît indiquer que dans la molécule de H^2 , les atomes de H sont moins unis que dans les autres molécules.

La masse attractive de l'atome de C est 0,18, 0,36 ($0,18 \times 2$) et 0,54 ($0,18 \times 3$) selon que l'atome est engagé dans des liaisons simples, doubles ou triples.

La constante de N est 0,39 dans N^2 et NO. Elle est 0,585 ($0,39 \times \frac{3}{2}$) dans N^2O (où les atomes de N sont liés par une double liaison) et dans le groupe NH.

La masse attractive de O est 0,38 dans sa molécule. Elle a la valeur $0,38 \times \frac{2}{3} = 0,57$ dans le groupe OR (esthers) et la valeur $0,38 \times 2 = 0,76$ dans le groupe OH.

Substances	$\mathcal{M} = \sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^3}$	$\mathcal{M} = c_1 + c_2 + c_3$
H ₂	0,31	0,31
N ₂	0,78	0,78
O ₂	0,77	0,76
Cl ₂	1,75	1,70
HCl	1,10	1,12
H ₂ O	1,28	1,21
H ₂ S	1,45	1,45
NH ₃	1,22	1,26
SO ₂	1,85	1,76
NO	0,77	0,77
N ₂ O	1,33	1,35
CO	0,84	0,74
CO ₂	1,33	1,30
SuCl ₄	4,44	4,45
CH ₄	0,92-1,04	1,08
C ₂ H ₁₂	3,60	3,60
C ₆ H ₁₄	4,24	4,22
C ₇ H ₁₆	4,88	4,85
C ₈ H ₁₈	5,48	5,47
C ₈ H ₄	1,57	1,62
C ₈ H ₂	1,46	1,53
C ₆ H ₆	3,45	3,51
CCl ₄	3,75	3,68
CHCl ₃	3,05	3,10
CH ₃ Cl	1,80	1,75
C ₂ H ₄ Cl ₂	3,20	3,06
C ₆ H ₅ F	3,60	3,67
C ₆ H ₅ Cl	4,14	4,19
C ₆ H ₅ Br	4,40	4,49
C ₆ H ₅ J	4,85	4,79
(C ₂ H ₅) ₂ O	3,35	3,35
CH ₃ OH	2,00	1,84
C ₂ H ₅ OH	2,65	2,46
C ₂ H ₃ OH	3,25	3,08
CH ₃ COOH	2,62	2,58
HCOOCH ₃	2,42	2,36
CH ₃ COOCH ₃	3,06	2,98
C ₂ H ₅ COOCH ₃	3,67	3,61
C ₃ H ₇ COOCH ₃	4,28	4,23
CH ₃ COOC ₂ H ₅	3,04	2,98
C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	3,67	3,68
C ₃ H ₇ COOC ₂ H ₅	4,28	4,23

Les masses attractives de O et N sont plus grandes dans les groupes NH et OH que dans les autres molécules, parce que dans ces radicaux l'attraction est plus grande,. C'est là une explication très intéressante du

phénomène d'association que nous allons étudier dans le chapitre suivant.

Les masses attractives des autres atomes gardent les mêmes valeurs dans toutes les autres molécules.

La vérification est satisfaisante. Nous avons calculé les masses attractives pour plus de 40 substances dont on connaissait les constantes critiques.

Dans le cas de substances minérales, les différences entre les valeurs théoriques et expérimentales ne dépassent 5 % que dans 2 cas sur 14. Dans le cas de substances organiques, les résultats sont parfois plus satisfaisants. Les différences entre les calculs et les données expérimentales sont dues en partie à ce que les données expérimentales ne sont pas toujours exactes.

CHAPITRE III

(Conséquences)

MASSE ATTRACTIVE ET QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

ASSOCIATION MOLÉCULAIRE

Nouvelle théorie

En vérifiant l'additivité de la masse attractive, nous n'avons rencontré aucune difficulté spéciale dans le cas de substances dites associées. Ces substances sont caractérisées par le fait qu'elles se dérobent pour la plupart à toute règle ou loi physico-chimique. La concordance que nous venons de mettre en évidence n'a été possible qu'en admettant pour le radical caractéristique de ces corps une augmentation bien déterminée de la constante atomistique.

Ces substances sont les suivantes : H^2O , NH^3 , les alcools, CH^3 COOH et quelques esthers. Nous avons admis que le métalloïde qui, dans les groupes OH, NH, est lié à l'hydrogène a une constante plus grande que la constante normale.

Pour démontrer que l'association est en relation étroite avec cette augmentation de la masse attractive, faisons les considérations suivantes :

Calculons les masses attractive de la manière suivante :

Supposons que dans les groupes NH et OH, N garde la valeur 0,39, O garde la valeur 0,38.

	I exp.	II	III	IV. Rapport
H ₂ O	1,28	0,83	1,21	1,47
NH ₃	1,22	1,07	1,26	1,19
CH ₃ OH	2,00	1,46	1,84	1,26
C ₂ H ₅ OH	2,65	2,08	2,46	1,19
C ₃ H ₇ OH	3,25	2,70	3,08	1,14
CH ₃ COOH	2,62	2,20	2,58	1,17
HCOOCH ₃	2,42	2,20	2,36	1,07

Nous obtenons ainsi les nombres de la seconde colonne II qui sont beaucoup plus petits que les nombres expérimentaux (colonne I). Dans la colonne III, nous inscrivons les masses attractives calculées comme dans le chapitre précédent.

Les nombres inscrits dans la seconde colonne sont très différents de ceux inscrits dans la première. Dans ce cas, nous voyons que l'association est plus ou moins avancée, c'est-à-dire qu'elle existe. Mais les nombres inscrits dans la troisième colonne diffèrent très peu de ceux de la première (ces différences peuvent être expliquées par le fait que l'on a négligé les forces répulsives). Dans ce cas l'association n'existe plus. Donc, avec OH = 0,60, l'association existe ; avec OH = 0,98 elle n'existe plus.

Les nombres inscrits dans la IV^e colonne, c'est-à-dire le rapport entre la seconde et la troisième colonne, sont en relation étroite avec le degré d'association.

Le cas de substances qui contiennent le groupe OH mérite une attention particulière. Considérons les alcools. Le fait que l'association décroît avec le nombre des atomes de C s'explique facilement, car, en même temps, décroît l'importance du groupe OH ; or, c'est ce radical qui emprunte à la molécule le caractère associatif. Dans les alcools, le degré d'association est en relation avec les nombres 1,26, 1,19, 1,14, en admet-

tant pour OH la valeur 0,60. Considérons un alcool avec 10 atomes de carbone. On a $\frac{7,51}{7,13} = 1,05$ c'est-à-dire que pour les termes lointains, le degré d'association s'amortit, pour ainsi dire, en même temps que le caractère alcoolique.

Le même fait doit se reproduire avec la série des ammines dont la caractéristique est le groupe N-H.

En conclusion l'association est amenée à un accroissement de la constante attractive du radical caractéristique, ce qui est très logique. On sait en effet, que dans OH, la liaison entre les deux atomes est beaucoup plus intime que dans d'autres groupes. D'autre part, ces radicaux ne sont autre chose que la fonction chimique du corps, c'est-à-dire que c'est ce radical qui entre le plus souvent dans les réactions chimiques. Ces radicaux ont ainsi un avantage sur les autres atomes de la molécule parce que les forces attractives émanant d'eux sont plus grandes.

Louis Henry, qui pour la première fois a émis l'hypothèse de l'association moléculaire, écrit ce qui suit à propos de l'eau. « Formée de deux gaz parfaits, bouillant sous la pression d'un atmosphère, l'un H^2 à -253° , l'autre O^2 à -184° , réunis à la suite d'une condensation d'un tiers seulement de leur volume, l'eau liquide bouillant à 100° sous la pression de 760 mm. constitue un être véritablement extraordinaire au point de vue physique et en apparence exceptionnel. On lui reconnaîtra d'autant plus aisément ce caractère, si l'on se rappelle que son congénère, H^2S quoique renfermant du soufre, corps solide bouillant à 444° , est un gaz bouillant vers -61° ».

Ces idées se sont montrées par la suite fécondes en résultats.

Si les substances soi-disant associées étaient des substances normales leurs températures critiques seraient plus petites, dans un rapport qu'on peut calculer d'après les données précédentes.

En effet, on a :

$$\mathcal{M} = \left[\frac{F_e - 1}{s} R \right]^{\frac{1}{2}} T_c^{\frac{1}{2}} V_c^{\frac{2}{3}}.$$

On peut admettre

$$\left[\frac{F_e - 1}{s} R \right]^{\frac{1}{2}} = 0,36$$

de sorte que :

$$\mathcal{M} = 0,360 T_c^{\frac{1}{2}} V_c^{\frac{2}{3}}$$

c'est-à-dire

$$(1) \quad T_c \text{ proportionnelle à } \mathcal{M}^2.$$

Donc, le carré du rapport de masses calculées comme précédemment (c'est-à-dire avec des constantes augmentées et de constantes normales) représente la diminution relative de la température critique.

Substances	T_c réel	T_c idéal appr.
H ₂ O	640	290
NH ₃	405	290
CH ₃ OH	513	330
C ₂ H ₅ OH	517	370
C ₃ H ₇ OH	537	415
CH ₃ COOH	595	440

Ces nombres ne sont qu'approximatifs, mais d'autre part, ils sont significatifs.

La température critique idéale de l'eau serait 290° abs., c'est-à-dire presque la température ordinaire. Sa température d'ébullition serait de même façon 170°, nombre très voisin de celui trouvé par Vernon suivant une méthode tout à fait différente.

Pour la température d'ébullition idéale de C₂H₅OH on trouve approximativement 250°, au lieu de 260°, trouvé par la méthode de Vernon.

Dans le cas de NH₃ nous obtenons T_c normal égale à 290°.

Van Laar établit dans sa théorie à propos des atomes ombrés, que si l'azote n'était pas ombrée, T_c serait 415°C c'est-à-dire à peu près 700 abs. Or, nous croyons que ce résultat n'est pas satisfaisant. En effet, on sait très bien que NH^3 , comme HF et H^2O , est une substance soi-disant associée ; donc s'il y a lieu de chercher une T_c autre que la température critique réelle, elle doit être bien inférieure à 405° . C'est un motif pour ne pas avoir grande confiance dans la théorie des atomes ombrés. Pour le même motif, nous n'envisageons pas les cas de CH^4 , CCl^4 , SnCl^4 étudiés par Van Laar, substances dont T_c serait plus grande si C et Sn n'étaient pas ombrés.

Supposons que l'association soit une réalité, et admettons que le nombre des atomes dans les molécules n'est pas celui donné par la formule chimique, mais qu'il est plus grand. Quel est dans ce cas le degré d'association vrai ? Pour le calculer, il faut remarquer que le volume moléculaire n'est plus celui qu'on a supposé précédemment, mais bien plus grand. La masse attractive elle-même devient beaucoup plus grande. Le raisonnement peut être établi par la considération de la température critique.

On a :

$$T_c \text{ normal} = T_c \text{ réel} \frac{M^2 \text{ normal}}{M^2 \text{ assoc.}} \frac{V^{\frac{1}{3}} \text{ assoc.}}{V^{\frac{1}{3}} \text{ normal}}$$

$$T_c \text{ normal} = T_c \text{ réel} \left[\frac{M \text{ normal}}{M \text{ assoc.}} \right]^{\frac{2}{3}}.$$

Mais $\frac{M \text{ assoc.}}{M \text{ normal}}$ représente le degré d'association.

Donc

$$(2) \quad \frac{T_c \text{ réel}}{T_c \text{ normal}} = [\alpha]^{\frac{2}{3}}$$

α étant le degré d'association vrai.

On obtient ainsi pour les valeurs numériques de α :

H_2O	3,3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1,45
NH_3	1,6	CH_3COOH	1,55
CH_3OH	1,90	HCOOCH^3	1,20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,66		

Ces valeurs sont très voisines de celles que l'on calcule par les autres méthodes, c'est ce que montre le tableau suivant :

	Nouvelle méthode	Traube	Longinescu	Walden	Ramsay	Van Laar
CH_3OH	1,90	1,79	2,4	2,4	3,73	1,31
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,66	1,67	1,90	1,8	2,74	1,13
CH_3COOH	1,55	1,56	1,75	1,95	3,62	1,27

Nous remarquons la concordance parfaite avec les valeurs de Traube. Notre méthode donne des valeurs un peu plus petites que celles de M. G. G. Longinescu et Walden. Les nombres de Ramsay sont beaucoup plus grands que ceux des autres auteurs, tandis que ceux de Van Laar sont beaucoup plus petits.

Il résulte que dans le cas où l'on suppose que l'association existe réellement, la masse attractive n'est plus celle donnée auparavant, mais bien plus grande. C'est ainsi que pour l'eau, on aurait : $\mathcal{M} = \text{ca } 2,8$ au lieu de 1,28.

L'avantage de la nouvelle théorie est de montrer que le phénomène d'association équivaut à un accroissement caractéristique de la masse attractive du radical. Par suite, on peut prévoir le degré d'association uniquement d'après la formule chimique, ce qui était impossible jusqu'à présent. Ce résultat a été obtenu sans avoir besoin de choisir aucune hypothèse sur la nature intime du phénomène.

On peut interpréter cette théorie de deux manières :

1. L'association n'existe pas. Le nombre des atomes d'une molécule « paraît être » plus grand que ne l'indique la formule chimique, parce qu'en réalité l'attraction entre les atomes est plus grande ;

2. L'association est une réalité : le nombre des atomes dans la molécule est nettement plus grand que ne l'indique la formule chimique. Le degré d'association

ainsi calculé est en parfait accord avec celui obtenu par les autres formules.

Donc, la nouvelle théorie, sans avoir besoin d'expliquer le phénomène d'association en soi, prévoit le degré d'association.

Cas spécial du carbone

Si l'eau est un « être extraordinaire au point de vue physique », à plus fort raison le carbone en est un. En effet le carbone, avec un poids moléculaire de même ordre de grandeur que l'azote et l'oxygène, reste solide jusque vers 3000°, alors que l'azote et l'oxygène sont à la température ordinaire de gaz permanents. Le carbone est une substance qui mérite une étude spéciale.

Pression intérieure. — Calculons la pression intérieure d'après la formule

$$P_i = 1,65 R \frac{T_c}{V_c}.$$

La température critique du carbone a été évaluée à environ 7800. Pour V_c on peut admettre ou bien que $V_c = 3V$, V étant égal à $2 \times 3,5$ cmc. (à la température ordinaire) ou bien que le volume atomique du carbone est le même que celui qu'il possède dans les combinaisons organiques (environ 25 cmc.). Dans le premier cas le volume critique de la molécule C^2 serait 20 cmc., dans le second cas 50 cmc. Dans le premier cas — le plus vraisemblable — $P_i = 50.000$ atmosphères, dans le second $P_i = 20.000$ atmosphères. Donc à 7.800, la pression interne du carbone serait 35 fois plus grande — ou tout au moins 15 fois plus grande — que celle de l'eau à 640°. Le carbone est véritablement un être exceptionnel.

Température critique. — La température critique d'une substance en fonction de la masse attractive est donnée par la formule

$$T_c = \left[\frac{s}{F_c - 1} \right]^2 R^2 \frac{M^2}{V_c^{\frac{2}{3}}}.$$

Supposons que le carbone est une substance « normale », dont la molécule est constituée par deux atomes, pareille à N^2 et O^2 . Dans ce cas avec $V_c =$ environ 50 cmc. on trouve approximativement pour la température critique du carbone « normal » 150° absolus (la température critique de O^2 étant 155° et cela de N^2 125°), au lieu de 7800, c'est-à-dire 50 fois plus petite que ce qu'elle est en réalité. A la température ordinaire C « normale » serait un gaz permanent pareil à N^2 et O^2 .

Il en sera *de même* pour la température de fusion. En admettant le même coefficient d'abaissement, il résulte que la température de fusion du carbone normal serait 50° absolue.

Chaleur atomique. — La formule de Lindemann établit une relation entre la température de fusion T_f et la racine carrée de la fréquence atomique ν

$$\nu \text{ proportionnelle à } \sqrt{T_f}.$$

La formule d'Einstein fait dépendre la chaleur atomique de la fréquence ν . Le carbone est parmi tous les éléments celui qui a la plus grande fréquence atomique.

Si la température de fusion du carbone « normal » est 50 fois plus petite que celle réelle, il résulte que la fréquence atomique du carbone normal sera 7 fois plus petite que 40, 10^{12} , c'est-à-dire de même ordre de grandeur que pour les autres corps simples.

La chaleur atomique du carbone « normal » serait donc du même ordre de grandeur que celle des autres éléments. Cependant on ne peut pas dire que le carbone « normal » serait soumis à la loi de Dulong et Petit, pour le même motif que N^2 et O^2 ne sont pas non plus soumis.

Le carbone est-il une substance associée ou dissociée ? — On explique généralement l'existence d'une grande température d'ébullition ou de fusion par le phénomène d'association moléculaire. Le carbone, ayant ces constantes très élevées, serait une substance très asso-

ciée. Cependant Van Laar fait une objection sérieuse : On ne peut admettre facilement qu'à 7.800 — point critique du carbone — une substance puisse être associée. Tout au contraire, le carbone est une substance essentiellement dissociée, analogue aux métaux.

Il est évident qu'on aboutit à un cercle vicieux : plus une substance est associée, plus sa température critique doit être grande ; mais plus la température d'une substance est grande, plus elle doit être dissociée. En réalité, dans ces cas, les phénomènes d'association et de dissociation se confondent presque, si paradoxal que cela puisse paraître. En effet, refroidissons une substance à des températures de plus en plus basses. Les molécules se rapprochent les unes dans les autres, de telle sorte que la distance entre deux atomes d'une même molécule est aussi petite que la distance entre deux atomes de deux molécules voisines. M. J. Perrin dit : « Chaque atome sera sollicité vers des atomes voisins extérieurs de la molécule par des forces de cohésion de grandeur comparables à celles qui le sollicitent vers les autres atomes de la molécule ». Les molécules biatomiques se comportent comme des molécules monoatomiques, c'est-à-dire des molécules dissociées. A 50° absolus, la chaleur atomique de l'hydrogène (5 calories à la température ordinaire) est ramenée à 3 calories, nombre caractéristique pour les gaz monoatomiques. M. J. Perrin écrit : « Chaque atome peut s'écarter assez facilement, dans tous les sens d'une position d'équilibre ». En réalité, la molécule a disparu comme individualité bien définie. Ce qui se passe avec l'hydrogène à 50°, absolus, se passe avec les cristaux de NaCl à la température ordinaire et avec le carbone à quelques mille degrés. Il ne s'agit pas d'une dissociation proprement dite, car dans la dissociation l'attraction entre les atomes est nulle, tandis que dans les exemples cités, l'attraction entre les atomes est très grande. Van Laar admet même qu'à 7.800 l'attraction entre les atomes libres de carbone est 100 fois plus grande que dans les combinaisons organiques à la

température ordinaire. D'autre part ces phénomènes ne sont peut-être pas tout à fait des phénomènes d'association, mais plutôt des phénomènes d'entassement moléculaire, où l'attraction moléculaire devient très grande.

Masse attractive atomique et fréquence atomique. — D'après la relation donnée dans le paragraphe précédent, il résulte que le carbone ayant en réalité $T_c = 7,800$ la masse attractive de la molécule C^2 serait environ 2,5 au lieu de 0,36 calculée par voie additive. Le carbone, à l'état pur indique une forte augmentation de la masse attractive. D'après le paragraphe précédent, c'est cette augmentation de la masse attractive de l'atome de carbone qui rend compte de grandes valeurs de T_c et T_F sans qu'il soit besoin de recourir à l'association.

D'autre part, la formule de Lindemann ramène une grande valeur de la température de fusion à une grande valeur de la fréquence atomique. Dans ce cas il ne peut plus être question de l'association, car la fréquence est un phénomène nettement atomique, tandis que l'association est un phénomène essentiellement moléculaire. Entre la température de fusion et la température critique, existe une certaine relation ; une très grande valeur de la température critique peut être ramenée aussi à une grande valeur de la fréquence.

Ainsi le phénomène d'association moléculaire a été ramené, d'une part, à une grande valeur de ν , d'autre part à une grande valeur de la masse attractive atomique ; les idées exposées dans le paragraphe précédent trouvent ainsi un appui dans la considération de la fréquence atomique. Dans les deux cas l'association a été expliquée par des phénomènes atomiques.

Entassement moléculaire

Plus l'association est grande, plus la masse attractive est grande, plus l'attraction elle-même est grande

(l'exemple le plus caractéristique est celui de l'eau et surtout du carbone). L'attraction étant grande, la distance qui sépare les molécules est petite : les molécules sont entassées.

M. G. G. Longinescu, qui a introduit la notion du degré d'entassement, mesure cette grandeur par le nombre de molécules qui se trouvent dans 100 cmc. En exprimant la concentration moléculaire par 1000 $\frac{d}{M} = C_m$ le degré d'entassement moléculaire s'exprime par $\frac{C_m}{10}$ (M. G. G. Longinescu et M^{lle} G. Chaborski). Cette formule combinée avec $M^2 = \text{const. } T_c V_c^4$ (dans laquelle $V_c = \frac{M}{d_c}$) qui pour les substances organiques peut s'écrire $n^2 = \text{const. } T_c V_c^4$ donne

$$(3) \quad \left(\frac{C_m}{10} \right) = \text{const. } \frac{1}{V_c} = \text{const. } \frac{T_c^{\frac{2}{3}}}{n^{\frac{2}{3}}}$$

ou encore

$$(3') \quad \left(\frac{C_m}{10} \right) = \text{const. } \frac{1}{V_c} = \frac{T_c^{\frac{2}{3}}}{n^{\frac{2}{3}}}$$

Le degré d'entassement moléculaire est proportionnel à la température critique, ainsi qu'à la température d'ébullition, et inversement proportionnel au nombre des atomes contenus dans la molécule. Plus n est petit (les premiers termes d'une série organique) plus le degré d'entassement est grand.

Dans le cas de substances organiques $\frac{V}{n} = \text{const.}$, on obtient donc $\frac{d}{M} n = \text{const.}$, c'est-à-dire que la concentration atomique est constante : les substances organiques contiennent dans l'unité du volume le même nombre des atomes.

On peut étudier le degré d'entassement moléculaire pour des substances différentes à une même température, mais aussi dans le cas d'une même substance à

des températures différentes, par exemple depuis le point critique jusqu'à zéro absolu.

Il semble qu'à ce point de vue le degré d'entassement moléculaire peut être mesuré non pas seulement par l'inverse du volume moléculaire, mais aussi par d'autres grandeurs, en principe par toutes les grandeurs qui peuvent varier avec la température.

Ainsi une grandeur qui peut représenter avec fidélité le degré d'entassement moléculaire est sans doute la pression intérieure. Plus les molécules sont entassées, plus la pression intérieure doit être grande. Avec approximation ces deux grandeurs sont proportionnelles (mais seulement à une température déterminée; voir 2^e chapitre). Mais leur parallélisme se montre assez bien dans n'importe quelles conditions.

Le rapport $r = \frac{V}{b}$ représente en quelque sorte la distance qui sépare les molécules; il est donc aussi en relation avec le degré d'entassement. Au lieu de $\frac{V}{b}$ on peut mieux prendre $\frac{V}{V-b} = \frac{r}{r-1}$ c'est-à-dire le volume d'une molécule divisée par l'espace libre entre les molécules. En posant $V = \frac{1}{C}$ et $b = \frac{1}{C_0}$ on a

$$\frac{V}{V-b} = \frac{C_0}{C_0 - C} = \frac{r}{r-1}.$$

Comme on le verra dans le tableau qui suit il est avantageux de mesurer le degré d'entassement par ce rapport.

Considérons le benzène.

T	$\frac{T_c}{T}$	V	$\frac{V}{V-b}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C}{C_c}$	P_c	$\frac{P_c}{P_{cr}}$	F	$\frac{r-1}{r}$
561	1	0,250	1	0,390	1	285	1	7	1,9
473	0,842	0,118	0,46	0,85	2,17	1710	5,94	7,5	5
353	0,625	0,095	0,37	1,07	2,70	2850	10	10,5	9,5
283	0,505	0,080	0,35	1,15	2,92	3500	12,50	14,5	13,5
0	0	0,067	0,26	1,50	3,8	6700	23		∞

Lorsqu'on passe de la température critique au zéro absolu, la concentration moléculaire croît dans le rapport de 1 à 3,80, la pression intérieure croît beaucoup plus vite dans le rapport de 1 à 23, tandis que le rapport $\frac{r}{r-1}$ croît dans des proportions telles qu'au zéro absolu il devient égal à l'infini. C'est pour cela que nous proposons comme mesure de l'entassement moléculaire le rapport $\frac{r}{r-1} = \frac{C_0}{C_0-C}$. A ce point de vue la notion d'entassement moléculaire devient intuitive : quand on approche du zéro absolu le degré d'entassement croît très vite, de sorte qu'à la température du zéro absolu, les molécules sont tellement entassées que le degré d'entassement est représenté par le nombre infini.

DÉDUCTION DE QUELQUES FORMULES PHYSICO-CHIMIQUES

Grandeurs moyennes

La formule

$$(4) \quad \mathcal{M} = \sqrt{(F_c - 1)P_c V_c^{\frac{2}{3}}} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$$

peut s'écrire

$$\mathcal{M} = \left[\frac{F_c - 1}{8} RT_c V_c^{\frac{4}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots = \Sigma c_n$$

ou encore avec approximation

$$(5) \quad 0,360 T_c^{\frac{1}{2}} V_c^{\frac{2}{3}} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots = \Sigma c_n.$$

Cette dernière formule, qui est approximative, établit une relation entre T_c , V_c et les constantes atomistiques c_1 , c_2 , c_3 . Dans certains cas, elle peut être simplifiée de diverses manières. Ce sont surtout les substances organiques qui permettent cette simplification.

En effet, ces substances contiennent un petit nombre d'éléments, dont les grandeurs physiques ne sont pas très différentes l'une de l'autre et qui, si elles diffèrent, se compensent mutuellement. Dans ces cas particuliers on peut donc envisager dans la molécule un « atome moyen » avec des « grandeurs physiques moyennes ». C'est ainsi que dans ces cas on peut mettre

$$c_1 = c_2 = c_3 = \text{const.} \quad \text{et} \quad V_c = n = n \text{ const.}$$

Formule de G. G. Longinescu

Considérons la formule fondamentale

$$(5) \quad \mathcal{M} = 0,360 T_c^{\frac{1}{2}} V_c^{\frac{2}{3}} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$$

Par élévation à la puissance 2 on a

$$\mathcal{M}^2 = 0,135 T_c V_c^{\frac{4}{3}} = [c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2.$$

Le volume est exprimé en litres ; pour l'exprimer en centimètres cubes il faut multiplier le second membre par 10^4 (parce qu'on a $V_c^{\frac{4}{3}}$). Donc

$$0,135 T_c V_c V_c^{\frac{1}{3}} = 10\,000 [c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2$$

ou encore

$$\frac{T_c}{d_c} = \frac{10\,000}{0,135} \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{MV_c^{\frac{1}{3}}}$$

et

$$(6) \quad \frac{T_c}{d_c \sqrt{n}} = 75\,000 \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{MV_c^{\frac{1}{3}} \sqrt{n}}.$$

Le premier membre de cette formule est identique au premier membre de la formule de G. G. Longinescu appliquée au point critique. $\frac{T_c}{d_c \sqrt{n}} = 450$. Le second membre de la formule (6) peut être remplacé par une constante dans certains cas particuliers, plus exactement dans le cas de substances organiques non associées qui constituent par excellence le domaine d'application de la formule de G. G. Longinescu.

Dans le cas de substances organiques non associées, les rapports $\frac{M}{nm}$, $\frac{V}{nm}$ dans lesquels $\mathcal{M}$ est la masse atomique « moyenne », v le volume atomique « moyen » et n le nombre des atomes, ne varient que dans des

limites assez restreintes. On peut dire la même chose en ce qui concerne les constantes c_n .

Considérons quelques cas particuliers :

Substances	C_1 moyen	$\frac{n^{\frac{2}{3}}}{MV^{\frac{1}{3}}_c}$	Second membre de la formule (6)	$\frac{T_c}{d_c \sqrt{n}}$
CH_4	0,21	$\frac{5 \times 2,23}{16 \times 4,65} = 0,160$	495	525
C_3H_{12}	0,21	$\frac{17 \times 4,12}{72 \times 6,75} = 0,144$	475	482
C_7H_{16}	0,21	$\frac{23 \times 4,8}{100 \times 7,55} = 0,146$	481	483
$(C_2H_5)O$	0,22	$\frac{15 \times 3,87}{74 \times 6,55} = 0,116$	435	450
C_6H_6	0,30	$\frac{12 \times 3,45}{78 \times 6,4} = 0,83$	525	535

On voit donc que même si la constante c moyenne est plus grande, les autres facteurs diminuant dans un rapport proportionnel avec l'accroissement de c^2 , la valeur moyenne du second membre ne s'écarte pas trop de la moyenne 450.

Nous croyons donc que le passage de la formule (6) à la formule Longinescu peut s'effectuer par ce que nous avons appelé « atome moyen ». Si cette manière de voir était rigoureuse, on aurait pour le second membre :

$$[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2 = n^2 c^2$$

et, en considérant les rapports

$$\frac{M}{n} = m, \quad \frac{V^{\frac{1}{3}}_c}{n^{\frac{1}{3}}} = v^{\frac{1}{3}}$$

m et v étant constants,

$$\frac{n^2 c^2}{n \times m \times n^{\frac{1}{3}} \times n^{\frac{1}{3}} \times v^{\frac{1}{3}}} = \frac{n^2}{n \times n^{\frac{2}{3}}} \text{ const.} = n^{\frac{1}{3}} \text{ const.}$$

C'est-à-dire que le second membre ne se réduirait pas tout à fait à une constante, mais à une variation de la $\frac{1}{6}$ puissance du nombre des atomes, variation qui serait encore très petite. La théorie de l'atome moyen est pourtant loin d'être exacte : ce n'est qu'une première approximation, tout au moins sous la forme envisagée par nous.

Considérons maintenant le cas d'une substance associée, l'alcool méthylique.

On a pour ce corps

$$\frac{n^{\frac{2}{3}}}{MV^{\frac{1}{3}}} = \frac{6 \times 2,45}{32 \times 4,9} = \frac{15}{160} = \frac{3}{32} = 0,094$$

c'est-à-dire que ce rapport est plus petit que pour les autres substances. En échange, c moyen est 0,33, de sorte que le second membre devient 660, c'est-à-dire 1,5 fois et demie plus grand que la moyenne. L'interprétation, selon la structure de la formule, était dès lors très simple : CH^3OH est associé, dans le rapport $\left(\frac{660}{450}\right)^2$ puisque le rapport seule est proportionnel à $\sqrt{n}$. Comme ce fait était en concordance, tout au moins qualitative, avec d'autres observations du même genre, l'explication était bonne.

Reprenons les faits. Cette association tient surtout à un grand accroissement de c moyen. Dans la molécule CH^3OH , les constantes respectives sont $C = 0,18$, $H = 0,225$, $O = 0,76$. Les constantes cette fois-ci sont très différentes l'une de l'autre ; et surtout l'oxygène, par 0,76 (4 fois plus grand que la constante moyenne 0,20 — 0,21) produit une grande élévation de la constante moyenne. Ainsi le caractère associatif est expliqué. Si CH^3OH n'était pas associé, c moyen serait 0,24 et le second membre de la formule se réduirait à 420, même au-dessous du normal ! L'association n'existe pas, a dit dans un travail récent M. G.G. Longinescu. Nous sommes du même avis.

Deux mots encore sur l'application de la formule (6) au point d'ébullition. On a

$$(7) \quad \frac{T_E}{d_E \sqrt{n}} = \frac{T_c}{T_E} \frac{d_E}{d_c} \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{MV^{\frac{1}{3}} \sqrt{n}} \times 75\,000$$

Cette dernière formule peut s'écrire aussi sous la forme

$$(7') \quad \frac{T_E}{d_E \sqrt{n}} = \frac{75\,000}{4,50} \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{MV^{\frac{1}{3}} \sqrt{n}}.$$

Les formules (6), (7), (7') représentent les formules de G. G. Longinescu généralisées. Le second membre de la formule (7') n'est autre chose que ce que M. G. G. Longinescu appelait la constante A, qui pouvait varier pour les autres éléments et substances, sauf les substances organiques.

Puisque dans le cas de substances organiques on note avec assez de précision $V = 20 = \frac{V}{n}$, la formule devient dans ce cas $V_c^{\frac{1}{3}} = 2,7 \text{ cmc.}$

$$(8) \quad \frac{T_c}{d_c \sqrt{n}} = \frac{10^4 [c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{2,5 M \sqrt{n}}.$$

Cette expression est valable seulement pour les substances organiques, tandis que (6) est valable pour n'importe quelle substance.

Mais

$$n^{\frac{1}{2}} \times n^{\frac{1}{3}} = n^{\frac{1}{6}} = \frac{n}{n^{\frac{1}{6}}}.$$

La relation précédente devient

$$\frac{T_c}{d_c \sqrt{n}} = 27\,000 \frac{n^{\frac{1}{6}} [c_1 + c_2 + \dots]^2}{Mn}.$$

La variation de $n^{\frac{1}{6}}$ est très petite comparée à la variation de n . Les substances organiques les mieux

connues ont en général n très rarement inférieur à 8 et supérieur à 30. Il en résulte que dans ces cas — les plus nombreux — $n^{\frac{1}{6}}$ est compris entre 1,4 et 1,7. En admettant $n^{\frac{1}{6}}$ const. = 1,5 on ne fait pas une erreur trop grande car la relation (5) elle-même n'est pas rigoureuse.

On obtient :

$$(9) \quad \frac{T_c}{d_c \sqrt{n}} = 40\,000 \frac{[c_1 + c_2 + \dots]^2}{Mn}$$

et

$$(10) \quad \frac{T_E}{d_E \sqrt{n}} = 9\,000 \frac{[c_1 + c_2 + \dots]^2}{Mn}.$$

Les relations (9) et (10) donnent une constante trop grande pour les substances qui ont n petit, et une constante trop petite, pour les substances avec n grand. Cependant, pour les substances organiques les valeurs calculées d'après ces relations donnent au moins qualitativement les variations de la constante de G. Longinescu. En résumé, les relations (6) et (7) s'appliquent à n'importe quelle substance organique ou minérale, normale ou associée, tandis que les relations (9) et (10) s'appliquent seulement aux substances organiques, normales ou associées et encore sont-elles seulement approximatives. Les relations (9) et (10) montrent que pour les substances organiques la constante de G. Longinescu est proportionnelle à la masse attractive au carré et inversement proportionnelle au poids moléculaire et au nombre des atomes.

Pour les substances organiques non associées (n n'étant ni trop grand, ni trop petit) le carré de la masse attractive est proportionnelle au produit du poids moléculaire par le nombre des atomes.

Formule de Walker

La formule

$$M^2 = 0,135 T_c V_c^{\frac{4}{3}} = [c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2$$

donne

$$\frac{T_c}{\sqrt{M}} = \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{0,135 V_c^{\frac{4}{3}} M}$$

et en transformant V de litre en centimètres cubes.

$$(11) \quad \frac{T_c}{\sqrt{M}} = 75000 \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{V_c^{\frac{4}{3}} M}$$

C'est la formule de Walker généralisée au point critique.

Au point d'ébullition

$$\frac{T_E}{\sqrt{M}} = 75000 \frac{T_E}{T_c} \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{V_c^{\frac{4}{3}} M}$$

avec $\frac{T_E}{T_c} = \frac{2}{3}$ on a

$$(12) \quad \frac{T_E}{\sqrt{M}} = 50000 \frac{[c_1 + c_2 + c_3 + \dots]^2}{V_c^{\frac{4}{3}} M}$$

C'est la même formule au point d'ébullition. Le second terme se réduit pour la majorité des substances organiques à une constante. Ainsi, dans le cas de l'éther, on a

$$50 \times 10^3 \frac{(3,40)^2}{280 \times 6,5 \times 8,6} = 50 \times 10^3 \frac{11,5}{16 \times 10^3} = 36$$

au lieu de 37 donné par Walker. L'explication est la même que pour la formule de G. G. Longinescu. En effet pour la formule précédente on obtient pour le second membre

$$\frac{n^2}{n^{\frac{4}{3}} n^{\frac{1}{3}}} \text{const.} = n^{\frac{1}{3}} \text{const.}$$

c'est-à-dire que si l'on pouvait admettre l'existence d'un atome moyen, le second membre ne serait pas tout à fait constant (d'ailleurs $n^{\frac{1}{3}}$ varie extrêmement peu) : la constante augmenterait avec le nombre des atomes dans la molécule. D'autre part, la valeur moyenne de c varie surtout d'une famille à une autre, de telle manière que si pour une famille on a

$$\Sigma c = c_0 n$$

pour une autre famille, on aura

$$\Sigma c = c_1 n$$

on peut toujours poser $c_1 = c_0 n^x$, x étant caractéristique pour une même famille, de sorte qu'en posant ensuite $n = M^x \times \text{constant}$, on a finalement $T = M^x \text{constant}$ ou encore $T^a = M^b \times \text{constant}$, admis par Walker.

Tout ce qu'on a dit sur la formule de G. G. Longinescu s'applique aussi à la formule de Walker.

Additivité de la température critique

Dans la formule fondamentale

$$\mathcal{M} = 0,360 T_c^{\frac{1}{3}} V_c^{\frac{2}{3}} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$$

c_1, c_2 , sont des constantes de même nature que le produit du premier membre, c'est-à-dire

$$c = 0,360 t_c^{\frac{1}{3}} V_c^{\frac{2}{3}}.$$

On a donc

$$0,360 T_c^{\frac{1}{3}} V_c^{\frac{2}{3}} = 0,360 t_{c_1}^{\frac{1}{3}} V_{c_1}^{\frac{2}{3}} + 0,360 t_{c_2}^{\frac{1}{3}} V_{c_2}^{\frac{2}{3}} + \dots$$

ou encore

$$T_c V_c^{\frac{2}{3}} = [t_{c_1}^{\frac{1}{3}} V_{c_1}^{\frac{2}{3}} + t_{c_2}^{\frac{1}{3}} V_{c_2}^{\frac{2}{3}} + t_{c_3}^{\frac{1}{3}} V_{c_3}^{\frac{2}{3}} + \dots].$$

Si l'on met $\frac{V_1}{V} = \varphi$, φ représentant le rapport entre le volume atomique et le volume moléculaire, on a

$$(13) \quad T_c = [t_{c_1}^{\frac{1}{3}} \varphi_{c_1}^{\frac{2}{3}} + t_{c_2}^{\frac{1}{3}} \varphi_{c_2}^{\frac{2}{3}} + t_{c_3}^{\frac{1}{3}} \varphi_{c_3}^{\frac{2}{3}} + \dots]$$

c'est-à-dire qu'on peut calculer T_c d'un composé en connaissant les températures critiques des composants et le rapport entre les volumes atomiques et le volume moléculaire.

Qu'est-ce que t_c ? C'est une température critique fictive, car un atome contenu dans la molécule n'a pas proprement une température critique ; nous y sommes parvenus par analogie. Mais nous pouvons nous en passer en cherchant la valeur de t_c exprimée en T_c .

Dans le cas d'une substance simple biatomique on a

$$M = 2m_1$$

et

$$T_c^{\frac{1}{3}} V_c^{\frac{2}{3}} = 2t_{c_1}^{\frac{1}{3}} V_{c_1}^{\frac{2}{3}}$$

donc

$$t_c = \frac{T_c}{1,6}.$$

Si la molécule du corps simple contient n atomes

$$t_c = \frac{T_c}{n^{\frac{1}{3}}}.$$

La formule précédente devient

$$(14) \quad T_c = \left[\frac{T_{c_1}^{\frac{1}{3}}}{1,25} \varphi_{c_1}^{\frac{2}{3}} + \frac{T_{c_2}^{\frac{1}{3}}}{1,25} \varphi_{c_2}^{\frac{2}{3}} + \dots \right]$$

On obtient une formule analogue pour la température d'ébullition en remplaçant T_c par $\frac{3}{2} T_e$.

La différence entre les valeurs réelles de T_c et celles calculées par cette formule est de l'ordre de 5 %, pouvant aller dans certains cas jusqu'à 10 %.

Il faut tenir compte que dans le cas de substances organiques par exemple, la température critique du carbone n'est pas celle de 7,800, mais celle du carbone « idéale ». Dans les combinaisons organiques son volume critique est plus grand qu'à l'état pur, T_c du carbone dans les combinaisons organiques est d'environ 500°, 2000°, 4000° abs. selon qu'il s'agit de liaisons simples, doubles, triples. La température critique de l'hydrogène dans les combinaisons organiques serait beaucoup plus grande qu'à l'état pur, car son volume critique est beaucoup plus petit et sa masse attractive plus grande.

Additivité de la chaleur de vaporisation

La relation fondamentale

$$\lambda b = \sqrt{a} V^{\frac{1}{2}} = c_1 + c_2 + c_3 + \dots$$

combinée avec la formule

$$\lambda = \int \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V}$$

donne

$$(15) \quad \lambda b = \lambda^{\frac{1}{2}} V^{\frac{3}{2}} = a^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} = c_1 + c_2 + \dots = \Sigma_c$$

c'est-à-dire que la racine carrée de la chaleur de vaporisation moléculaire, multipliée par la surface d'une molécule gramme est une propriété additive et peut se calculer en partant des composants. Cette formule est analogue à celle du paragraphe précédent pour T_c mais elle est différente parce que V est le volume moléculaire à la température de vaporisation et non pas au point critique. Cette formule n'aurait pu être déduite en partant de l'additivité de $a^{\frac{1}{2}}$. Elle n'est aussi exacte que celle établie dans le paragraphe précédent parce que la température d'ébullition n'est pas une température rigoureusement correspondante.

On peut poser cette formule sous une forme analogue à la précédente.

Remplaçant c par son équivalent $l^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}$ on a

$$\lambda^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} = l_1^{\frac{1}{3}} V_1^{\frac{2}{3}} + l_2^{\frac{1}{3}} V_2^{\frac{2}{3}} + \dots$$

et

$$\lambda = [l_1^{\frac{1}{3}} \varphi_1^{\frac{2}{3}} + l_2 \varphi_2^{\frac{2}{3}} + l_3 \varphi_3^{\frac{2}{3}} + \dots]$$

φ est le rapport entre le volume atomique et moléculaire à la température de vaporisation ; l est la chaleur de vaporisation atomique ; c'est là de nouveau une grandeur fictive, qu'on peut remplacer de manière analogue comme t_c dans le paragraphe précédent et l'on a

$$(16) \quad \lambda = \left[\frac{\lambda_1^{\frac{1}{3}}}{1,25} \varphi_1^{\frac{2}{3}} + \frac{\lambda_2^{\frac{1}{3}}}{1,25} \varphi_2^{\frac{2}{3}} + \dots \right]^{\frac{3}{2}}$$

c'est-à-dire que, connaissant la chaleur de vaporisation des composants, on peut calculer celle du composé. C'est pour la première fois, croyons-nous qu'on a établi une semblable relation entre la chaleur de vaporisation d'un composé et celle de ses composants.

Les remarques faites au paragraphe précédent s'appliquent également ici, car λ n'est pas toujours la chaleur de vaporisation à l'état pur.

Nouvelles relations

La formule fondamentale (4) combinée avec d'autres formules connues peut engendrer, surtout dans le cas de substances organiques non associées, de nouvelles relations entre les diverses grandeurs de l'équation d'état. Ce sont des relations plus ou moins précises dont l'intérêt ne réside pas tant dans la précision que dans l'allure générale avec laquelle se comportent les grandeurs physiques les unes envers les autres. C'est seulement dans ce sens qualitatif qu'il faut regarder les

relations qui vont suivre et sur lesquelles nous ferons quelques remarques à la fin de ce paragraphe.

La formule approximative

$$V_c = nv_c = n \times \text{const.}$$

combinée avec (4) donne

$$T_c = 0,135 \frac{c^2}{v^{\frac{2}{3}}} n^{\frac{2}{3}}$$

ou encore

$$\frac{T_c}{n^{\frac{2}{3}}} = 75\,000 \frac{c^2}{v^{\frac{2}{3}}}$$

v le volume atomique moyen étant exprimé en centimètres cubes. Le second terme se réduit à une constante déterminée quand $\frac{c^2}{v^{\frac{2}{3}}}$ peut être regardé comme constant, c'est-à-dire surtout pour une série homologue.

$$(17) \quad \frac{T_c}{n^{\frac{2}{3}}} = A.$$

Mais les relations dont on s'est servi et surtout la constance de c moyen, même pour une série donnée, ne sont pas rigoureuses. De sorte que la relation précédente n'acquiert une précision satisfaisante que sous la forme

$$(17') \quad \frac{T_c}{n^a} = A.$$

A et a dépendent de la série. On peut écrire aussi

$$(17'') \quad \log T_c = \log A + a \log n$$

Ces formules ressemblent d'une part à celle de G. G. Longinescu, de l'autre à celle de Walker.

Nous donnons ici quelques exemples numériques.

La relation (2) donne pour A dans la série des hydrocarbures saturés

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
65	76	72	68	67	65

elle n'est évidemment que tout à fait approximative.

La relation (2') donne dans la série des hydrocarbures saturés avec $a = 0,5$ les valeurs suivantes

CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
83,5	108	111	114	114

et dans la série des éthers avec $a = 0,2$

formiate	acétate	propionate	butyrate de CH ₃
322	313	312	315

Sauf pour les premiers termes (CH₄ et HCOO CH₃), A est à peu près constant. Les valeurs de a sont calculées à l'aide de (17''). Il faut remarquer que pour les hydrocarbures (17') se réduit à la formule de Longinescu « simplifiée » (sans d). Les valeurs de a sont plus petites pour les substances associées. D'après ces valeurs de a qui, en même temps, sont caractéristiques pour une série donnée on peut vraisemblablement juger de l'association de la substance, mais aussi de ce qu'on pourra appeler l'association de la série envisagée.

Rappelons enfin l'existence de la formule de Joung

$$\Delta = \frac{144,8}{T^{0,142} \sqrt{T}}$$

qui dans le cas de température d'ébullition donne des nombres très exacts. Mais comme T est la température d'ébullition à laquelle se rapporte Δ , on peut le mettre sous la forme

$$(18) \quad T_n = T_1 + \frac{\text{const.}}{T_2 + \frac{\text{const.}}{T_3 + \frac{\text{const.}}{T_4 + \text{const.} + \dots}}}$$

Nous croyons — d'après la précision de la formule de Joung — que pour résoudre définitivement la variation de T en fonction de n (formule de G. G. Longinescu) et de M (formule de Walker) on doit se rapporter à la formule mentionnée, qui n'est pas non plus parfaite, puisqu'elle envisage ΔT seulement en fonction de T .

2. La formule (4) donne encore — en substituant cette fois V_c à n

$$(19) \quad \frac{T_c}{V_c^{\frac{2}{3}}} = A \quad \text{ou} \quad \frac{T_c}{V_c^a} = A.$$

Les constantes A et a sont caractéristiques pour chaque série homologue.

Pour les hydrocarbures on a avec $a = 0,50$

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
19	26,7	26,5	26,1	25,7

Dans le cas des éthers on obtient $a = 0,25$ et pour A

formiate	acétate	propionate	butyrate de CH_3
134	130	131	131,3

Dans le cas des alcools — substances plus associées que les éthers de méthyl — $a = 0,15$. La constante a décroît comme avant avec le degré d'association de la famille, tandis que A croît.

3. Par combinaison avec $sP_c V_c = RT_c$ la formule précédente donne

$$(20) \quad P_c T_c = A.$$

Pour les hydrocarbures $a = 1$. Pour $10^2 A$ on obtient

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}
90	148	159	152	155	150	146	140

Pour CH_4 on a pris $P_c = 45$ et pour C_3H_8 $P = 42,9$. On voit que ce dernier nombre est un peu trop grand.

Les valeurs de A varient en partant de C_2H_6 avec une marge de 10 %. Mais nous répétons que ces nombres sont donnés seulement à titre d'exemple, car l'intérêt de ces relations est autre. CH_4 , comme avant, s'écarte totalement des autres termes.

Pour les éthers, on aura pour $a = 0,33$ des valeurs pour A autour de 3900. Le formiate de CH_3 fait de nouveau exception avec $A = 4100$.

Pour les alcools a est de nouveau plus petit.

4. D'une façon analogue on obtient

$$(21) \quad P \cdot V_c^* = A.$$

Pour les hydrocarbures saturés avec $a = 0,66$ on a

CH_4	C_3H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}
$A = 1030$	1512	1517	1526	1540

De nouveau, CH_4 présente un grand écart. Pour les autres termes les variations de A sont de 2 %.

Pour les éthers (de méthyl) $a = 0,75$ et l'on trouve pour 100 A

formiate de CH_3	acétate	propionate	butyrate de CH_3
281,5	271,8	271,8	271,4

De nouveau le premier terme présente un grand écart, pour les autres l'écart est inférieur à 0,5 %.

Pour les éthers d'éthyl on trouve toujours avec $a = 0,75$

formiate	acétate	propionate de C_2H_5
276,1	264,3	262,2

Pour la série des alcools on a $a = 0,8$

CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH
35680	37800	3796

Sauf le premier, l'écart entre les autres termes est inférieur à 1 %. Dans le cas des alcools la valeur de a n'est pas très différente du cas des éthers et même des

hydrocarbures. Cela montre que, dans ce cas, a ne dépend du degré d'association que dans une mesure très faible, quand on le compare aux autres formules.

5. Enfin, d'une manière analogue, on a

$$(22) \quad P_c n^a = A.$$

Il semble que, pour les hydrocarbures, la plus petite variation de A s'obtient avec $a = 0,5$

CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}
1160	1380	1335	1360	1320	1370

Pour les alcools avec $a = 0,66$ on a

CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
3300	3654	3666

Comme précédemment, il ne semble pas que a soit en relation avec le degré d'association. De même, le premier terme CH_3OH , au lieu d'avoir une constante plus grande que les autres, a une constante plus petite.

6. Des formules analogues peuvent être établies entre K , λ , a et les grandeurs déjà considérées. Remarquons seulement que la pression interne varie dans le même sens que P_c , tandis que les grandeurs a et λ varient dans le même sens que n . Une remarque générale doit être faite en ce qui concerne le calcul de la puissance a des formules ci-dessus. Dans la plupart des cas, on l'a calculée tellement que A varie le moins possible, et de sorte que a soit un nombre rond. Dans beaucoup de cas, la puissance a peut varier dans des limites assez larges — dans les formules (6) entre 0,5-0,66 — sans que la variation de A soit très grande. D'ailleurs nous n'avons pas insisté sur les valeurs numériques, mais surtout sur la loi qualitative du phénomène.

Variation de grandeurs physiques par la substitution

La conclusion du paragraphe précédent est la suivante. On a établi un nombre de relations qualita-

tives nouvelles (parfois aussi quantitatives) entre la variation de différentes grandeurs physiques, quand on passe d'un corps organique à un autre faisant partie de la même série analogue. On pourrait croire que les nouvelles relations — surtout parce qu'elles ne sont pas rigoureuses — représentent plutôt un jeu d'esprit et d'imagination. Ce serait là une conclusion peu satisfaisante.

Nous croyons que la véritable conclusion est d'une signification plus profonde et nous la formulons comme il suit : Soit une substance quelconque dont la constitution est de la forme $A^mB^nC^n$, dans laquelle un atome de A peut être remplacé par 1, 2, 3, 4 atomes de A. Dans ces conditions, si l'on connaît la variation d'une grandeur en fonction de la substitution, la variation d'une autre grandeur est bien déterminée. Si n augmente, T_c augmente, si T_c augmente, P_c diminue. En général, dans une même série, si n augmente T_c , V_c augmentent aussi, tandis que P_c et P_i diminuent. De l'énoncé, il résulte qu'on peut faire la substitution, non pas seulement à un atome de A, mais aussi à un atome de C, c'est-à-dire que la règle ci-dessus est valable pour n'importe quelle substitution (par exemple d'une fonction à une autre) à condition que la structure générale de la molécule ne soit pas modifiée. Quelquefois, surtout dans le passage d'une fonction à une autre — il se peut que P_c augmente en même temps que T_c . Mais les variations numériques de ces grandeurs étant bien déterminées par des équations précises, cela n'infirme pas la règle.

La température critique ainsi que la pression critique peuvent être exprimées en fonction de $\mathcal{M}$ (la masse attractive) et de V_c (le volume critique).

$$(23) \quad T_c = 7,5 \frac{\mathcal{M}^2}{V_c^{\frac{2}{3}}}, \quad P_c = \frac{0,6}{3} \frac{\mathcal{M}^2}{V_c^{\frac{2}{3}}}.$$

Mais les grandeurs $\mathcal{M}$ et V_c étant connues *a priori* (car elles sont additives) il en résulte que la température

critique et la pression critique peuvent être aussi connues d'avance.

Considérons le cas spécial de la substitution d'un radical dans une substance quelconque. Dans quel sens varieront la température critique et la pression critique ? Vont-elles augmenter ou diminuer ? La réponse est facile. Si par la substitution le rapport $\frac{M^2}{V_c^{\frac{2}{3}}}$ ou $\frac{M^2}{V_c^{\frac{2}{3}}}$ devient plus grand qu'il n'était, la grandeur respective augmentera. Elle diminuera dans le sens contraire.

Si l'on veut employer un langage algébrique on peut poser

$$\frac{M^2}{V_c^{\frac{2}{3}}} = \tau \quad \text{et} \quad \frac{M^2}{V_c^{\frac{2}{3}}} = \frac{1}{\Phi}.$$

On a pour deux substances obtenues l'une de l'autre par substitution

$$\frac{T_{c2}}{T_{c1}} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad \text{et} \quad \frac{P_{c2}}{P_{c1}} = \frac{\Phi_1}{\Phi_2}.$$

En appelant Δ les variations respectives, la règle de la substitution s'exprime par les formules :

$$\Delta T_c \Delta \tau > 0 \quad \Delta P_c \Delta \Phi < 0.$$

Si $\Delta \tau$ est positive (la variation de M étant plus grande que la variation de $V_c^{\frac{2}{3}}$) ΔT_c est aussi positive : la température critique du corps obtenue est plus grande que celle du corps initial. Dans le cas contraire la température critique du second corps est plus petite.

Si $\Delta \Phi$ est positive (la variation de $V_c^{\frac{2}{3}}$ étant plus grande que celle de M^2) ΔP_c est négative : la pression critique du second corps est plus petite que celle du premier corps. Elle est plus grande dans le cas contraire.

Cette règle démontre que la variation quantitative d'une grandeur physique — produite par la substitution — est déterminée par les deux lois additives. Si

l'on s'en tient aux formules qualitatives précédentes — qui donnent le sens de la variation d'une grandeur fonction d'une autre grandeur — on voit qu'elles sont en relation avec le second principe de la thermodynamique et surtout avec celui de M. Le Chatelier qui fixe un sens unique à la variation d'un paramètre en fonction d'un autre paramètre. C'est là que réside l'importance de formules établies précédemment. Le sens de la variation d'une grandeur — par la substitution — est bien déterminé si l'on connaît la variation d'un seul autre paramètre. Ce que le principe de M. Le Chatelier représente dans l'équilibre chimique, les règles qualitatives précédentes représentent dans le phénomène de substitution chimique.

CHAPITRE IV

(Interprétation)

MASSE ATTRACTIVE ET LES FORCES MOLÉCULAIRES

La loi de l'attraction moléculaire en fonction de la distance

Représentons la force qui agit entre deux molécules élémentaires par la relation

$$(1) \quad f = \frac{\text{const.}}{\delta^x}.$$

La force qui agit entre deux molécules grammes sera donnée par

$$(2) \quad F = \frac{\text{const.}}{d^x} = \frac{\text{const.}}{V^{\frac{x}{3}}}.$$

Soit

$$(3) \quad \int_{V_1}^{V_2} P_{ii} dv = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const.}}{V^{\frac{x+2}{3}}} dv = P_{i1} V_1 - P_{i2} V_2 = \frac{\text{const.}}{\frac{x-1}{3}} \left(\frac{1}{V_1^{\frac{x-1}{3}}} - \frac{1}{V_2^{\frac{x-1}{3}}} \right)$$

le travail de forces moléculaires quand un fluide passe du volume V_1 au volume V_2 . Considérons ce travail au moment de la vaporisation. Avec approximation on peut

l'identifier avec la chaleur interne de vaporisation (voir aussi 2^e chapitre).

$$(4) \quad \lambda = P_{i_1} V_1 - P_{i_2} V_2 = \frac{\text{const.}}{x-1} \left(\frac{1}{V_1^{\frac{x-1}{3}}} - \frac{1}{V_2^{\frac{x-1}{3}}} \right).$$

A une température assez éloignée du point critique (4) devient

$$(5) \quad \lambda = P_{i_1} V_1 = \frac{\text{const.}}{x-1} \frac{1}{V_1^{\frac{x-1}{3}}}$$

De la relation qui existe entre les valeurs de V et de λ on peut tirer la valeur de x , c'est-à-dire on peut déterminer la variation de forces moléculaires en fonction de la distance.

Les recherches des auteurs se sont faites dans deux sens opposés : les uns ont admis connu x et ont cherché à vérifier ainsi la relation (5). Les autres sont partis d'une relation analogue à (5) et ont déterminé ensuite x .

Mills admet que la loi d'attraction moléculaire est la même que la loi de Newton : donc $x = 2$. La relation (4) devient

$$\lambda = A \left(\frac{1}{\sqrt{V_1}} - \frac{1}{\sqrt{V_2}} \right).$$

Il a cherché à vérifier cette relation : A serait une constante entre des limites de températures assez larges. Cependant l'hypothèse de Mills reste un fait isolé, car la plupart des auteurs ont trouvé pour x des valeurs autour de 4.

Si on admet que la formule de Van der Waals est rigoureuse, on peut écrire avec Mellor

$$\int_{V_2}^{V_1} \frac{A}{d^n} dd = \frac{A}{n-1} \left(\frac{1}{d_1^{n-1}} - \frac{1}{d_2^{n-1}} \right) = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

De la relation $d^3 = V$ on tire immédiatement $n = 4$. Les molécules s'attirent en raison inverse de la quatrième puissance de la distance. La théorie de Van Laar

sur l'additivité de $a_c^{\frac{1}{2}}$, admet implicitement l'existence de la même loi.

L'attraction en raison inverse de la quatrième puissance de la distance a été trouvée à peu près exacte pour les gaz qui ne sont pas trop comprimés (Amagat et Leduc).

Enfin Tyrrer ayant trouvé dans diverses recherches

$$\lambda V^{\frac{2}{3}} = \text{const.}, \quad \lambda V = \text{const.}, \quad \lambda V^{\frac{3}{2}} = \text{const.},$$

il résulte pour x les valeurs

$$x = 3, \quad x = 4, \quad x = 5,5.$$

Nous avons choisi un chemin un peu différent. Soit, de nouveau, le cas du benzène :

T	$\frac{C}{C_c}$	P_i	$\frac{P_i}{P_{ic}}$	m	x
560	1	288	1		
473	2,17	1 710	5,95	2,30	4,90
373	2,60	2 670	9,25	2,32	4,95
353	2,70	2 850	10	2,30	4,90
283	2,91	3 560	12,5	2,35	5,05

Le rapport $\frac{C}{C_c} = \frac{V_c}{V}$ est le rapport entre la concentration moléculaire à une température quelconque et la concentration moléculaire au point critique. On a encore $\frac{C}{C_c} = \frac{d}{d_c}$. La pression intérieure a été calculée au moyen de la formule $P_i = (F - 1)P \frac{V_c}{V_i}$. La colonne suivante contient le rapport entre la pression intérieure à une température quelconque et la pression intérieure au point critique. La loi de l'attraction en fonction de la distance peut être exprimée aussi par la relation

$$(6) \quad \frac{P_c}{P_{ic}} = \left(\frac{V}{V_c} \right)^m = \left(\frac{C}{C_c} \right)$$

m étant égale à $\frac{x+2}{3}$. On voit bien que m est constante pour la phase liquide sur la courbe de la saturation. La dernière colonne donne les valeurs de x . Ces valeurs sont très rapprochées de la valeur $x = 5$ que nous avons trouvée par une autre méthode.

Donc dans la phase liquide les molécules s'attirent en raison inverse de la cinquième puissance de la distance.

Signification de la masse attractive

1. Considérons l'expression de la masse attractive

$$K\mathfrak{M}^2 = (F_c - 1)P_c V_c^{\frac{7}{3}}.$$

Puisque $F_c - 1$ est un coefficient, l'équation de dimension de la masse attractive au carré devient

$$[K\mathfrak{M}^2] = [P_c V_c^{\frac{7}{3}}]$$

désignant par K la constante d'attraction moléculaire d'une molécule gramme ou encore

$$[K\mathfrak{M}^2] = [ML^6T^{-2}]$$

il résulte que

$$(7) \quad [K] = [M^{-1}L^6T^{-2}]$$

Par comparaison avec la constante d'attraction universelle, on voit de nouveau que l'attraction se fait conformément à d^{-5} .

2. Une relation plus intéressante s'obtient en considérant les charges électriques. Les dimensions de la charge électrique e sont

$$[e] = [M^{\frac{1}{2}}L^{\frac{3}{2}}T^{-1}]$$

donc

$$[\mathfrak{M}] = [eL^{\frac{3}{2}}] = [eV^{\frac{1}{2}}]$$

En introduisant un facteur de proportionnalité A on aura

$$(8) \quad \frac{M^2}{e^2} = AV$$

c'est-à-dire que la racine carrée du volume moléculaire est proportionnelle au rapport de la masse attractive aux charges électriques.

Il faut observer que le nombre de charges électriques élémentaires qui intervient dans ces formules n'est pas égal au nombre de charges élémentaires de la molécule.

Ceci peut être expliqué en admettant que c'est seulement une partie des électrons qui prennent part dans l'attraction entre les molécules.

De la relation $\frac{M^2}{e^2} = AV$ on peut calculer les valeurs relatives de e et les comparer aux nombres des électrons de la molécule.

Substances	I M^2	II $\frac{M^2}{V^{\frac{1}{3}}}$	III e valeurs relatives	IV Nombre total des électrons	V Racine carrée du nombre total des électrons
H ₂	0,09	1,5	1,2	2	1,4
O ₂	0,6	8	2,8	16	4
Cl ₂	3	25	5	35	5,91
CH ₄	0,9	11	3,3	10	3,16
C ₃ H ₁₂	12,96	43	6,45	42	6,48
C ₆ H ₁₄	18,7	49	7	50	7,07
C ₇ H ₁₆	24	56,3	7,50	58	7,61
C ₈ H ₁₈	31,3	64	8	66	8,12
(C ₂ H ₅) ₂ O	11,11	40	6,3	42	6,48

On pourra peut-être penser avec une première approximation que la masse attractive est proportionnelle aux couches électroniques. Cette manière de voir qui était bien vérifiée chez Van Laar puisque les masses attractives étaient égales pour les atomes d'une même période, n'est que tout à fait approximative dans notre cas. Nous avons trouvé, il est vrai, pour O, N, F

des constantes très voisines. Mais les constantes de Cl et S sont assez différentes.

Mais si l'on compare les nombres de la colonne III avec ceux de la colonne IV, on voit que les premiers sont les racines carrées des derniers. Ce fait est frappant surtout pour les substances organiques. Dans le cas de substances organiques non associées on pourra énoncer cette règle intéressante : le nombre des électrons qui prennent effectivement part dans le phénomène d'attraction moléculaire est égal à la racine carée du nombre total des électrons de la molécule. Pour les molécules qui ont plusieurs couches électroniques ce sont seulement les électrons des couches extérieures qui y prennent part.

Cette règle présente un caractère si curieux tant en elle-même que par ses conséquences, que nous avons cru nécessaire d'y insister. Si la substance est associée, le nombre des électrons qui prennent part dans l'attraction moléculaire est plus grand que la racine carrée du nombre total des électrons.

3. Une autre signification de la masse attractive résulte des considérations suivantes. Pour divers liquides à une température déterminée on peut écrire avec approximation

$$P_i V = \text{const.}$$

Remplaçons $\bar{P}_i$ par son équivalent $\frac{M^3}{V^2}$ on obtient

$$M^2 = \text{const. } V^{\frac{4}{3}} \text{ ou encore}$$

$$(9) \quad M \text{ proportionnelle à } S.$$

Les masses attractives de divers liquides sont proportionnelles à leurs surfaces moléculaires (à condition qu'on considère les volumes moléculaires, ainsi que les surfaces, à une même température).

Voici quelques exemples :

Substances	$\mathcal{M}$	V	$V_m^{\frac{2}{3}} = S_m$	$\frac{S}{\mathcal{M}}$
H ² O.....	1,25	18	6,85	5,50
SO ²	1,85	42	12	6,40
C ⁶ H ¹⁴	4,25	130	26	6,10
C ⁷ H ¹⁶	4,85	140	27	5,60
C ⁸ H ¹⁸	5,48	160	29,5	5,40
CHCl ³	3,10	80	18,5	6
(C ² H ⁶) ² O.....	3,35	100	21,5	6,40
CH ³ OH.....	2	41	11,5	5,75
C ² H ⁶ OH.....	2,65	59	15,2	5,75
CH ³ C ⁶ H ⁵ OH.....	2 60	57	14,5	5,50

En conclusion, on peut dire que les surfaces de molécules jouent un rôle important dans l'attraction moléculaire.

Calcul des forces moléculaires

Nous nous proposons de calculer les forces qui s'exercent à l'intérieur d'un fluide et par conséquent la pression interne d'un fluide en partant des forces élémentaires.

Pour simplifier les idées, admettons que le liquide est contenu dans un vase qui a la forme d'un cube. Faisons l'hypothèse que les molécules du liquide sont à un certain moment fixes et qu'elles sont arrangées d'une manière parfaite, c'est-à-dire que leurs distances mutuelles sont égales. Cette idée d'ordre statistique n'affecte en rien la nature intime des choses. Considérons une surface qui coupe le cube au milieu

Les molécules qui se trouvent sur cette surface sont soumises à deux résultantes des forces R et R' égales et de sens contraires qui s'annulent.

La résultante R du côté droit est due à son tour aux forces attractives exercées par les molécules qui se trouvent de ce côté sur les molécules M₁, M₂, M₃ qui se trouvent sur la surface. La résultante R se compose

évidemment des résultantes partielles R_1, R_2, R_3 exercées par la totalité des molécules qui se trouvent du côté droit sur chaque molécule M_1, M_2 .

Calculons la résultante R_1 exercée par les molécules m_1, m_2, m_3 sur la molécule M_1 . Elle peut être décomposée comme suit :

Soit une rangée de molécules perpendiculaires à la surface dans le point M et formée par les molécules m_1, m_2, m_3 . La molécule m_1 exerce sur M une force attractive égale à

$$(10) \quad f_1 = G \frac{\mu^2}{\delta^x}$$

μ étant la masse élémentaire, δ la distance élémentaire, G la constante d'attraction moléculaire. On a mis x pour raisonner dans le cas le plus général. Cette force s'exerce dans la direction $m_1.M$ et a le sens dirigé vers M_1 . Les autres forces exercées par $m_2, m_3 \dots m_n$ ont la même direction et le même sens. La grandeur de ces forces est

$$f_2 = G \frac{\mu^2}{(2\delta)^x}, \quad f_3 = G \frac{\mu^2}{(3\delta)^x} \dots \quad f_n = G \frac{\mu^2}{(n\delta)^x} \dots$$

On pourra sans doute admettre que ces molécules n'agissent pas sur M avec des forces égales et décroissant seulement avec la distance, parce qu'elles seraient influencées réciproquement. Mais dans ce cas, les influences perturbatrices s'annuleront puisqu'il n'y a aucune direction favorisée, de sorte que rien ne change à ce raisonnement comme résultat final.

Les autres molécules qui ne se trouvent pas sur la droite Mm_1m_2 exercent sur M des forces beaucoup moins grandes, ce qui est évident *a priori*. De sorte qu'en tenant compte seulement des forces manifestées par m_1, m_2, m_3 , elles donneront par sommation la force résultante

$$f = G \frac{\mu^2}{\delta^x} \left[1 + \frac{1}{2^x} + \frac{1}{3^x} + \dots \right]$$

dirigée sur la droite Mm_1 dans le sens de M_1 .

Pour $n_1 = 4$, $n_2 = 0$, $n_3 = 0$, c'est-à-dire si la distance devient 4 fois plus grande, la force devient mille fois plus petite.

Pour $x = 5$ cette parenthèse devient (en comptant seulement les fractions plus grandes que 500).

$$1 + 4 \frac{1}{8} + 4 \frac{1}{27} + 4 \frac{1}{62,5} + 8 \frac{1}{216} + 4 \frac{1}{729} + \dots + \frac{1}{32} + 4 \frac{1}{62,5} \\ + 4 \frac{1}{108} + 4 \frac{1}{256} + 8 \frac{1}{365} + \dots + \frac{1}{243} + 4 \frac{1}{333} + 4 \frac{1}{444} + 4 \frac{1}{732}.$$

La valeur de la parenthèse est environ 2.

En désignant par A la valeur numérique de la parenthèse, on obtient pour la résultante de forces que les molécules de la moitié droite du cube exercent sur la molécule M_1 , l'expression

$$(14) \quad R_1 = A \cdot G \frac{\mu^2}{\delta^x}.$$

La direction de R est la droite $Mm_1 m_2$, son sens est dirigée vers M_1 . Les autres forces $R_2, R_3 \dots R_n$ sont parallèles, égales et de même sens que R_1 .

La résultante totale R, dont la grandeur est évidemment

$$(15) \quad R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots = nR_1$$

n étant le nombre des molécules qui se trouvent sur la surface considérée, représente la totalité des forces exercées par toutes les molécules qui se trouvent à droite de la surface sur toutes les molécules n de la surface. Admettons pour simplifier les idées que dans le cube considéré se trouve une molécule gramme, c'est-à-dire N molécules élémentaires, N étant le nombre d'Avogadro. La formule précédente devient

$$(16) \quad R = A \cdot G \cdot N^2 \frac{\mu^2}{\delta^x}.$$

Les significations des signes sont les mêmes qu'auparavant :

A, la valeur numérique de la parenthèse ;

G, la constante d'attraction moléculaire élémentaire ;

N, le nombre d'Avogadro ;

μ , la masse attractive d'une molécule élémentaire ;

δ , la distance entre les centres de deux molécules élémentaires.

On peut passer de ces grandeurs élémentaires à des grandeurs finies grâce aux relations $\mathcal{M} = \mu N$, $d = \delta N^{\frac{1}{3}}$, $\mathcal{M}$ étant la masse attractive d'une molécule-gramme, d la distance entre les centres de deux molécules-grammes $d^3 = V_m$.

On obtient

$$R = A \cdot G \cdot N^{\frac{x}{3}} \frac{\mathcal{M}^2}{N^2} \cdot \frac{N^x}{d^x}$$

ou encore

$$(17) \quad R = A \cdot G \cdot N^{\frac{x-4}{3}} \frac{\mathcal{M}^2}{V^{\frac{x}{3}}}$$

pour $x = 5$

$$(17') \quad R = 0,85 \cdot 10^{-8} A \cdot G \cdot \frac{\mathcal{M}^2}{V^{\frac{5}{3}}}$$

Pour la pression intérieure d'un fluide on obtient

$$(18) \quad 0,85 \cdot 10^{-8} A \cdot G \cdot \frac{\mathcal{M}^2}{V^{\frac{5}{3}}}$$

La valeur algébrique du coefficient de proportionnalité (voir chapitre II) devient

$$(19) \quad K = 0,85 \cdot 10^{-8} A \cdot G.$$

Le calcul que nous venons d'effectuer donne une relation entre les forces élémentaires et la pression interne. L'importance de ce calcul est, en outre, qu'il montre, comme nous l'avons déjà indiqué au commencement de ce travail, que par la seule considération du nombre de molécules on ne peut pas arriver à formuler la loi d'attraction en fonction de la distance.

Dans le 2^e chapitre nous avons donné les valeurs

relatives de masses attractives en posant $K = 1$. Ces nombres étaient exprimés en $[\text{atm. dm}^7]^{\frac{1}{2}}$. Pour passer dans le système C.G. S., il faut les multiplier par $3,1 \cdot 10^6$. C'est ainsi que la valeur relative de la masse attractive de H_2 devient, dans le système C. G. S., 10^6 .

Attraction dans les gaz et dans les liquides

Quand la pression extérieure n'est pas très grande, l'attraction entre les molécules du gaz se fait selon la loi d^{-4} . Dans les liquides, l'attraction se fait selon la loi d^{-5} . Ces deux lois peuvent être mises d'accord par la considération de forces répulsives, qui ne commencent à se manifester que pour de petites distances entre les molécules.

Pour les gaz on a simplement

$$F = \frac{\text{const.}}{d^4}.$$

Pour les liquides la force

$$F = \frac{\text{const.}}{d^5}$$

peut être décomposée en deux forces : l'une attractive, l'autre répulsive, de sorte que

$$(20) \quad F = \frac{\text{const.}}{d^5} = \frac{\text{const.}}{d^x} - \frac{\text{const.}}{d^y}.$$

Le problème consiste donc à déterminer x et y . Probablement $x = 4$ comme dans les gaz ; pour les forces répulsives Boltzmann a trouvé que la puissance de la distance doit être tout au moins égale à 5 ; on a parlé récemment dans le cas de forces électrostatiques de puissances très élevées de la distance.

Dans les pages qui suivent, nous nous contenterons de présenter quelques considérations générales sur les forces répulsives.

Considérations sur les forces répulsives

Les forces répulsives peuvent être considérées sous deux aspects différents :

1^o On peut envisager la pression interne d'un fluide comme étant une moyenne statistique entre diverses forces particulières qui s'exercent simultanément, ces forces étant soit attractives, soit répulsives. On sera alors amené à chercher une distribution statistique de ces forces, de sorte que leur résultante générale soit la pression interne du fluide. Plus petite sera la distance entre les molécules, plus les molécules entre lesquelles s'exercent des forces répulsives seront nombreuses.

2^o On peut considérer les forces répulsives d'une manière différente (comme dans le second chapitre). Il n'y a plus de molécule entre lesquelles s'exercent seulement des forces répulsives à côté de celles entre lesquelles s'exercent des forces attractives, mais la force s'exerçant entre deux molécules quelconques est une moyenne entre une force attractive et une force répulsive. Dans la grande majorité des cas, les premières l'emportent sur les secondes.

$$K_1 \frac{M^2}{d^x} - K_2 \frac{M^2}{d^y}.$$

Pour déterminer x et y on ne peut plus employer la méthode suivie dans le deuxième chapitre, car on obtient un système d'équation insoluble (au point de vue algébrique).

Dans le cas où l'on tient compte de forces répulsives les raisonnements sont pareils au précédent et on sera conduit à une formule de la forme

$$AG_1 N^{\frac{x-1}{3}} \frac{M^2}{d^x} - BG_2 N^{\frac{y-1}{3}} \frac{M^2}{d^y}$$

si on met $y = x + z$ on a

$$(2I) \quad AG_1 N^{\frac{x-1}{3}} \frac{M^2}{d^x} \left[1 - \frac{B}{A} \cdot \frac{G_2}{G_1} N^{\frac{z-1}{3}} \frac{1}{d^z} \right].$$

La parenthèse doit être toujours positive, car l'attraction l'emporte sur la répulsion.

Ce n'est que dans des cas particuliers où deux molécules élémentaires se repoussent qu'on aura dans l'expression :

$$G_1 \frac{u^2}{\delta^x} \left[1 - \frac{G_2}{G_1} \frac{1}{\delta^x} \right]$$

la parenthèse négative, ce qui revient à admettre :

$$\mu_1 \gamma_1 - \mu_2 \gamma_2 < 0.$$

Dans tous les autres cas et surtout quand on envisage un liquide dans son ensemble

$$\frac{B}{A} \cdot \frac{G_2}{G_1} N^{\frac{x-4}{3}} \frac{1}{d^3} < 1.$$

Si cette relation n'était pas satisfaite, toutes les molécules du liquide se repoussant, le liquide ferait explosion, il n'existerait plus comme tel. Ceci se produirait certainement sous une pression extérieure formidable, qui correspondrait dans l'équation de Van der Waals au cas où $V - b < 0$, c'est-à-dire quand, les molécules pénétreront dans la zone de protection des autres molécules. En effet, $V - b < 0$ — qui, au point de vue théorique, ne représente pas une impossibilité — amène pour la pression interne un signe négatif : il y a répulsion totale, le liquide fait explosion.

La condition que la parenthèse doit être positive peut servir à déterminer la limite maxima pour G_2 en connaissant G_1 , B est connu également : c'est la valeur numérique de la parenthèse (13) quand la puissance est y .

La condition nécessaire pour que (21) soit positive, est que dans l'expression

$$f = \mu \gamma_1 - \mu \gamma_2.$$

γ_1 soit supérieur à γ_2 c'est-à-dire que l'accélération due aux forces attractives soit plus grande que l'accélération due aux forces répulsives.

Plus précisément on doit avoir

$$1 - \frac{B}{A} \frac{G_2}{G_1} N^{\frac{s-1}{3}} \frac{d^s}{I} \geq 0.$$

Il y a deux cas limites

$$(22) \quad 0 < \frac{B}{A} \frac{G_2}{G_1} N^{\frac{s-1}{3}} \frac{I}{d^s} < 1.$$

Si l'expression envisagée est égale à 1, $G_2 = G_1$, $\gamma_2 = \gamma_1$, les forces répulsives sont égales aux forces attractives, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de forces attractives. La pression intérieure est nulle.

Dans l'autre cas limite où l'expression est égale à zéro puisque $N^{\frac{s-1}{3}} \neq 0$, $B \neq 0$, $A \neq 0$ et que $d^s \neq \infty$ il faut ou bien que $G_2 = 0$ c'est-à-dire qu'il n'existe pas de forces répulsives, ou bien que $G_1 = \infty$, $\gamma_1 = \infty$ c'est-à-dire que l'accélération due aux forces répulsives soit infinie : la pression intérieure elle-même serait infinie.

Supposons un cas moyen, où la valeur de la parenthèse est a , a étant un nombre positif plus petit que 1.

$$\frac{B}{A} \frac{G_2}{G_1} N^{\frac{s-1}{3}} \frac{I}{d^s} = a.$$

Comme $s \geq 1$ on a naturellement $G_2 \leq G_1$, $\gamma_2 \leq \gamma_1$
Si $s = 1$

$$G_2 = a \frac{A}{B} d G_1.$$

Interprétation d'une puissance fractionnaire de la distance

Une habitude scientifique, dont l'origine se trouve dans la structure même de l'intelligence, fait que parmi plusieurs hypothèses on choisit toujours la plus simple. C'est seulement si l'étude ultérieure des choses exige le contraire qu'on est amené à envisager des idées moins simples.

Dans l'expression de la loi d'attraction

$$K = \frac{M^2}{d^x}$$

Nous avons trouvé $4,5 < x < 5,5$. Pour des raisons de simplicité nous avons choisi $x = 5$. Plus tard, dans l'étude de l'attraction sur toute l'étendue de la phase liquide nous avons trouvé également $x = 5$ d'après une méthode tout à fait différente de la première. Cette fois-ci l'approximation pour la valeur de x n'était plus comme auparavant une demi-unité, mais n'était plus que 2 % (dans le cas le moins favorable).

Cependant il se peut que des recherches ultérieures montrent que dans certains cas il faut prendre pour x des valeurs fractionnaires, par exemple $\frac{m}{n}$. Comment interpréter ces cas ? L'accord entre le besoin de simplicité et la complexité des choses peut se faire en admettant que ces forces sont une résultante entre les forces attractives et répulsives, de sorte que

$$K \frac{M^2}{d^{\frac{m}{n}}} = K_1 \frac{M^2}{d^x} - K_2 \frac{M^2}{d^y}.$$

D'où résulte que

$$d^{\frac{m}{n}-x} = d^{\frac{m}{n}-y}$$

doit être considérée comme constante dans l'intervalle où l'on a trouvé que l'attraction se fait conformément à $d^{-\frac{m}{n}}$.

*Forces moléculaires à la surface de séparation
entre un liquide et sa vapeur.*

Cinétique du phénomène de vaporisation

Tandis qu'à l'intérieur d'un liquide les forces moléculaires s'annulent réciproquement, de sorte que la

résultante totale des forces qui s'exercent sur ces molécules est nulle, les faits se présentent autrement à la surface d'un liquide. Ici, la résultante totale n'est pas toujours nulle ; c'est une différence entre les forces moléculaires exercées sur la surface R, calculées comme précédemment et les forces qui amènent les molécules du liquide dans la vapeur.

$$\frac{\begin{array}{c} \uparrow R' \\ \downarrow R \end{array}}{\begin{array}{c} \text{vapeur} \\ \text{liquide} \end{array}}$$

La vitesse de vaporisation V_v est proportionnelle aux forces d'expansion R' . La vitesse de condensation V_c est proportionnelle aux forces antagonistes R .

$$R_{\text{totale}} = R' - R \text{ proportionnelle à } V = V_v - V_c.$$

La résultante totale de forces qui s'exercent sur la surface de séparation est proportionnelle à la vitesse totale résultante de la vitesse de vaporisation et celle de condensation.

D'autre part en désignant par p la tension de vapeur du liquide à la température considérée et par P la pression exercée sur le liquide par sa vapeur, on a évidemment $\frac{V_v}{V_c} = \frac{p}{P}$ relation qui est évidente par elle-même. On obtient

$$V_c = V_v \frac{P}{p}$$

et

$$V = V_v - V_c = V_v \left[1 - \frac{P}{p} \right].$$

Si le liquide ainsi que sa vapeur se trouvent dans un vase fermé et si l'atmosphère au-dessus du liquide est constituée des mêmes molécules que le liquide (c'est-à-dire si elle n'est pas mélangée d'une substance étrangère) alors $p = P$, $R = R'$. Les forces qui attirent les molécules vers l'intérieur sont égales aux forces d'expansion. Il y a autant de molécules qui se vaporisent, que de

molécules qui se condensent la vitesse de vaporisation est égale à la vitesse de condensation. Il y a équilibre. Supposon que l'espace au-dessus du liquide soit vide. Dans ce cas p conservant la même valeur que dans le cas précédent, c'est P qui est nulle, $V_v = \infty$. Les molécules s'échappent dans l'espace vide sans rencontrer aucune résistance, avec une vitesse infinie. Au commencement, il n'y a pas de molécules qui se condensent. Après un temps déterminé, l'espace contient un nombre quelconque de molécules, mais $P < p$

$$V_v > V_c.$$

Les molécules se vaporisent continuellement, mais une partie de ces molécules se condensent peu à peu, et la vitesse de la condensation croît à mesure que P croît. A un moment donné il y a autant de molécules qui se vaporisent que de molécules qui se condensent. Nous sommes dans le cas envisagé déjà. Supposons qu'on introduit de la vapeur de même substance au-dessus du liquide. P devient plus grand que p

$$V_c > V_v$$

les forces attractives moléculaires (qui restent les mêmes) l'emportent sur les forces d'expansion (qui diminuent parce qu'elles rencontrent une résistance), de sorte qu'il y a plus de molécules qui se condensent que de molécules qui se vaporisent.

Si le liquide se trouve dans un vase clos la tendance est que R' soit égale à R et que V_v soit égale à V_c .

Si le liquide se trouve à l'air, où sa vapeur se répand aussitôt dans l'atmosphère $P < p$ le liquide se vaporise continuellement. La vitesse de vaporisation dépend de la vitesse avec laquelle se répandent ses molécules dans l'atmosphère, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle décroît P . La relation que nous avons envisagée ressemble à une formule de Dalton

$$V = \frac{Cs}{H}(p - P)$$

V étant la vitesse de vaporisation, S la surface du liquide, H la tension d'un gaz étranger (l'air par exemple). Cependant cette relation n'est pas exacte. Supposons en effet qu'on vaporise un liquide dans le vide. $H = 0$. Donc $V = \infty$, la vitesse de vaporisation est infinie. Mais continuons à vaporiser. H reste égal à zéro, donc la vitesse de vaporisation devra rester toujours égale à l'infini, ce qui n'est pas vrai.

Calcul des forces sur différentes couches superficielles

Les forces R, R' représentent les forces manifestées sur la première couche de molécules qui se trouve à la surface. La seconde couche de molécules est attirée vers l'intérieur avec une force plus petite. La diminution dépend de la série calculée dans le 3^e paragraphe du chapitre. Pour la première couche la série est celle donnée par la parenthèse page (82). Pour la seconde couche, la parenthèse se réduit aux termes qui commencent avec $\frac{1}{4^{\frac{2}{3}}} + 4 \frac{2}{5^{\frac{2}{3}}}$. Pour la quatrième couche de molécules cette série se réduit aux termes qui commencent avec $\frac{1}{16^{\frac{2}{3}}} + \dots$, c'est-à-dire que sur la quatrième couche de molécules s'exerce une pression interne réelle qui est mille fois plus petite que celle exercée sur la première couche. A l'intérieur du liquide cette pression réelle devient nulle. C'est ainsi que dans le cas de l'eau la couche superficielle subit une pression réelle d'environ 16 000 atmosphères (la pression interne de l'eau), la 4^e couche seulement une pression réelle de 16 atmosphères, la 10^e couche une pression réelle de seulement $\frac{1}{6}$ d'atmosphère.

Il résulte immédiatement que la vaporisation se fait essentiellement dans les premières couches superficielles, la force d'expansion des molécules liquides dimi-

nuant d'une manière parallèle à la pression interne réelle exercée sur ces couches (à cause du principe que la réaction est égale à l'action, les forces d'expansion doivent contrebalancer en chaque point les forces attractives).

CHAPITRE V

(*Analogie*)

RAPPROCHEMENT ENTRE GAZ ET LIQUIDES : NOUVELLE EXTENSION DE LA LOI D'AVOGADRO

Le présent travail ne serait peut-être pas complet, si l'on ne cherchait pas à tirer de l'étude de la pression intérieure des renseignements en ce qui concerne l'état moléculaire dans les liquides.

La détermination du poids moléculaire est assez facile à résoudre dans le cas de gaz parfaits, grâce à l'hypothèse d'Avogadro ; mais elle est beaucoup plus difficile dans le cas de liquides, ou elle n'a pas reçu encore une solution définitive. C'est que dans l'état gazeux, il n'existe pas d'attractions entre les molécules, tandis que dans l'état liquide les forces moléculaires sont si considérables qu'il semble que toutes les propriétés des liquides sont déterminées et dominées par ces forces.

Cependant on ne pouvait pas tarder d'appliquer aussi dans le cas des liquides une hypothèse aussi simple que celle d'Avogadro, qui a fait fortune non seulement en ce qui concerne les gaz parfaits, mais encore en ce qui concerne les solutions diluées et même le mouvement brownien.

Cette extension de la loi d'Avogadro est possible en admettant une analogie entre la pression interne et la pression extérieure. Tout comme par analogie entre la pression des gaz et la pression osmotique, on est arrivé

à appliquer dans le cas de solutions idéales les lois des gaz, par analogie entre la pression extérieure et la pression intérieure on est amené à parler dans le cas de liquides de la loi d'Avogadro et du même nombre de molécules dans l'unité du volume.

C'est ainsi que Antonow dans un récent travail écrit : « Le nombre de molécules par unité de volume dans la phase gazeuse doit être égal au nombre de molécules dans la phase liquide, lorsqu'ils sont en équilibre sous l'influence de toutes les forces intérieures et extérieures ».

M. G. G. Longinescu est encore plus explicite quand il parle de la nouvelle expression de la loi d'Avogadro « : Volumes égaux de fluides et peut-être même de solides, à la même température et sous la même pression extérieure, contiennent le même nombre de molécules simples proportionnel à leur pression intérieure. Les corps associés, non associés et ceux considérés comme dissociés sont des corps dans lesquels la pression interne varie d'un bout à l'autre de l'échelle de pressions intérieures. Il doit exister une proportionnalité entre les degrés d'entassement et les pressions intérieures des corps respectifs (c'est ce que nous avons montré dans le 2^e chapitre de ce travail). Cette expression nouvelle de la loi d'Avogadro est applicable tout aussi bien à l'état gazeux qu'à l'état liquide. Au lieu de considérer l'acide acétique et d'autres corps comme associés à l'état de vapeur, il est plus simple d'admettre qu'ils contiennent dans des volumes égaux des nombres différents de molécules. Au lieu d'expliquer les écarts à la compressibilité de vapeurs par la formation des molécules associées, il est plus naturel d'attribuer ces écarts à l'attraction intérieure et de considérer les molécules comme restant simples et non associées. Au lieu de généraliser la loi d'Avogadro, nous la transformons complètement. Au lieu de modifier la nature des molécules par leur association, nous modifions leur nombre dans l'unité du volume, en conservant leur simplicité ».

A. Si l'on se rapporte à l'équation d'état, cette généralisation devient plus évidente.

Dans le cas de gaz parfaits on a

$$PV = RT.$$

Dans le cas de liquides

$$(P_e + P_i)V\left(1 - \frac{1}{r}\right) = RT.$$

Supposons la température fixe : le second membre se réduit à une constante (égale à 22,4 quand la température est 0° C).

$$(1) \quad PV = 22,4 = \text{const.}$$

$$(P_e + P_i)V\left(1 - \frac{1}{r}\right) = 22,4 = \text{const.}$$

Mettons $\frac{r}{r-1} = \rho$ on a

$$(P_e + P_i)V = 22,4 \rho.$$

Dans le cas de liquides la pression extérieure est négligeable quand on la compare à la pression intérieure ; donc

$$P_i V = 22,4 \rho.$$

Si on admet de plus que ρ est avec approximation une constante, on a

$$(1') \quad P_i V = \text{const.}$$

Remplaçons par la pression totale P_t , la somme $P_e + P_i$ des pressions intérieure et extérieure. Dans le cas de gaz $P_t = P_e$, dans le cas de liquide $P_t = P_i$. Les formules (1) et (1') deviennent

$$(2) \quad \begin{cases} P_t V = \text{const.} \\ P_t v = \text{const.} \end{cases}$$

Ainsi à une même température les équations caractéristiques des gaz et des liquides sont égales à une cons-

tante près (car le 2^e membre a une valeur différente dans les deux cas). Pour que cela fût possible il a fallu admettre $\rho = \text{const.}$ Donc pour pouvoir appliquer les lois de gaz idéales à l'état liquide, il faut définir un « liquide parfait », caractérisé à une température donnée par $\rho = \frac{r}{r-1} = \text{const.}$ et par P_e négligeable comparée à P_i (cette dernière condition est toujours réalisée dans la pratique).

La signification de (2) est la suivante. A une même température, les volumes de fluides varient en raison inverse de leurs pressions totales.

Il y a deux cas spéciaux : a) la pression interne est négligeable. La pression totale se réduit à la pression extérieure. Nous sommes dans le cas de gaz. On obtient la loi de Boyle-Mariotte

$$PV = \text{const.}$$

Considérons deux gaz sous la même pression. Leurs volumes sont égaux et à cause de $V_1 n_1 = V_2 n_2$, $n_1 = n_2$. Deux gaz sous une même pression extérieure (quand la température est constante) contiennent dans l'unité de volume le même nombre de molécules. C'est l'hypothèse d'Avogadro elle-même. Si les pressions sont différentes, on peut écrire

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2}.$$

Sous des pressions différentes les gaz contiennent des nombres de molécules proportionnels à leurs pressions extérieures.

b) la pression extérieure est négligeable quand on la compare à la pression intérieure. La pression totale se réduit à la pression intérieure. Nous sommes dans le cas de liquides. On obtient

$$(3) \quad P_i V = \text{const.}$$

Si on applique cette relation dans le cas d'un seul

liquide à différentes pressions intérieures, on obtient en apparence une loi semblable à celle de Boyle-Mariotte.

Cependant si on remplace P_i par $\frac{\mathcal{M}^2}{V^{\frac{2}{3}}}$ on voit qu'elle se réduit à admettre que $\mathcal{M}$ est fonction de la surface moléculaire. Or $\mathcal{M}$, comme toute autre masse, est indépendante de P, V, T . En réalité dans ce cas il faut tenir compte du rapport $r = \frac{V}{b}$ et l'on obtient

$$\frac{V - b}{V} = \text{const. } S^2$$

S étant la surface moléculaire.

Si la formule (3) concerne deux liquides différents on est amené à la proposition suivante. Les volumes de liquides sont inversement proportionnels à leurs pressions intérieures. Cette proposition conduit nécessairement à celle qui établit une proportionnalité entre les masses attractives de liquides et leurs surfaces moléculaires (voir 2^e paragraphe du chapitre précédent).

Si deux liquides se trouvent sous des pressions intérieures différentes — comme c'est le cas en général — le nombre de molécules contenu dans l'unité du volume est proportionnel à leurs pressions intérieures.

$$(4) \quad \frac{P_{i1}}{n_1} = \frac{P_{i2}}{n_2}.$$

C'est la proposition de M. G. G. Longinescu. En remplaçant la notation, on peut mettre cette formule sous la forme

$$(4') \quad \frac{P_{i1}}{C_1} = \frac{P_{i2}}{C_2} = \text{const.}$$

que nous avons vérifiée approximativement dans le second chapitre (Pression intérieure et concentration moléculaire). La formule (4') peut être considérée comme l'équivalent de la loi de Pfeffer.

Considérons deux liquides sous une même pression

intérieure ; on obtient l'équivalent même de la loi d'Avogadro. Deux liquides à la même température, ayant des pressions intérieures égales, contiennent dans l'unité du volume le même nombre de molécules, ou bien leurs volumes moléculaires sont égaux. C'est le cas du C^6H^6 , C^6H^7F et $CH^3COOC^2H^5$ qui ayant au point critique une pression intérieure très peu différente et dont les températures critiques ne diffèrent pas trop (donc r est à peu près le même) doivent avoir à la température ordinaire à peu près la même pression intérieure (un peu plus de 3 000 atm.) il résulte que leurs volumes moléculaires sont à peu près égaux. Ainsi le volume du C^6H^6 est 89 centimètres cubes, celui du C^6H^7F 95 centimètres cubes, celui du $CH^3COO^2CH^6$ 95 centimètres cubes.

B. Remplaçons dans (2) V par $\frac{d}{M}$, on obtient

$$(2) \quad P_i \frac{M}{d}.$$

De nouveau deux cas particuliers : *a*) P_i négligeable. P_i se réduit à P_e . Nous sommes dans le cas de gaz.

Si deux gaz se trouvent sous une même pression extérieure, on a

$$\frac{M_1}{d_1} = \frac{M_2}{d_2}.$$

Les densités de gaz mesurent leurs poids moléculaires. C'est la forme classique de la loi d'Avogadro.

b) P_e négligeable. P_i se réduit à P_i . Nous sommes dans le cas de liquides. Si deux liquides ont la même pression intérieure, on obtient comme précédemment

$$(6) \quad \frac{M_1}{d_1} = \frac{M_2}{d_2}.$$

La formule (6) est la reproduction fidèle de la loi d'Avogadro. Si deux liquides se trouvent à la même température et sous des pressions intérieures égales, leurs densités mesurent leurs poids moléculaires.

C'est le cas du C^6H^6 , C^6H^5F , $CH^3COOC^2H^5$.

En effet

$$\frac{0,88}{78} = \frac{1,02}{96} = \frac{0,93}{88}.$$

Ces rapports sont à peu près constants avec une différence de 5 %.

La formule (5) donne encore dans le cas de liquides qui ont la même densité

$$(7) \quad \frac{P_{i1}}{P_{i2}} = \frac{M_2}{M_1}.$$

Si deux liquides ont la même densité leurs pressions intérieures sont en raison inverse de leurs poids moléculaires.

C'est le cas approximatif de CH^3OH et C^2H^5OH . Au point critique les pressions intérieures sont 590 et 460. A la température ordinaire leurs pressions intérieures se trouvent multipliées par environ 12. Le rapport devient

$$\frac{590 \times 12}{460 \times 12} = \frac{46}{32}.$$

L'approximation est d'environ 10 %.

Deux liquides — ayant un même poids moléculaires — ont leurs densités proportionnelles à leurs pressions intérieures.

$$\frac{P_{i1}}{P_{i2}} = \frac{d_1}{d_2}.$$

L'analogie entre les liquides et les gaz a été possible grâce à l'analogie entre la pression intérieure et la pression extérieure, et grâce à une définition d'un état liquide parfait semblable à l'état gazeux parfait. L'application des lois des gaz n'est pas parfaite dans le cas de liquides (les différences vont jusqu'à 5 % et 10 %). Cependant ces lois ne sont pas rigoureuses, même pour l'état gazeux : C'est que dans un cas comme dans l'autre il s'agit de gaz réels et de liquides réels et non pas de

gaz parfaits et de liquides parfaits. Cependant l'analogie que nous avons établie en développant les idées de M. G. G. Longinescu est très intéressante tant en elle-même que par les conséquences qu'elle amène en ce qui concerne la nature même des gaz et des liquides.

D'après M. G. Urbain, l'hypothèse d'Avogadro, affirme, d'un point de vue strictement positif, seulement l'analogie entre les systèmes auxquels on l'applique (Les disciplines d'une science). Or, c'est justement par analogie qu'elle a vu s'élargir son domaine de valabilité.

1) L'analogie entre la pression osmotique et la pression des gaz conduit Van't Hoff à généraliser la proposition d'Avogadro dans le cas des solutions diluées. 2) Une analogie semblable entre les gaz et les émulsions permet à M. J. Perrin d'appliquer les lois de gaz dans le cas des émulsions. 3) Enfin grâce à l'analogie entre la pression intérieure et la pression extérieure, la loi d'Avogadro acquiert avec M. G. G. Longinescu un nouveau domaine de valabilité : l'état liquide et peut-être même l'état solide.

CONCLUSION

Le but du présent travail a été d'éclaircir la notion de pression intérieure à la lumière de la théorie moléculaire et d'étudier diverses conséquences physico-chimiques qui en résultent. Le point de départ est l'idée que l'attraction moléculaire suit une loi analogue à celle de la gravitation ou bien à celle de Coulomb (quoique la puissance à laquelle est élevée la distance est une autre que celle admise par ces lois). Cette idée peut être exprimée par la formule :

$$K \frac{M^2}{d^x}$$

M étant une grandeur que nous avons appelé masse attractive.

Le premier chapitre a été consacré à l'historique du problème. On a rappelé les formules classiques qui donnent la pression intérieure, on a fait la critique du raisonnement de Van der Waals dans l'établissement de la formule $K = \frac{a}{V^2}$, on a montré que cette formule conduit grâce à un calcul de Van Laar à la même formule que celle établie dans la thermodynamique. Enfin nous avons passé en revue les idées de quelques auteurs qui ont soutenu l'analogie entre les forces moléculaires et les forces de Newton ou de Coulomb.

Dans le second chapitre, nous en avons établi la théorie.

Nous avons calculé plusieurs grandeurs physiques qui présentaient de l'intérêt pour notre travail. C'est ainsi que nous avons calculé par trois méthodes différentes les pressions intérieures de diverses substances considérées au point critique.

Ensuite, en identifiant notre formule de la pression intérieure

$$K \frac{M^3}{d^{x+2}}$$

avec les formules classiques qui donnent la pression intérieure au point critique, et en imposant à la masse attractive la condition d'être une grandeur positive et additive, nous avons trouvé $x = 5$ et nous avons déterminé les valeurs de M pour diverses substances. En réalité nous avons trouvé que x doit être plus grand que 4,5 et plus petit que 5,5. Nous avons choisi $x = 5$ pour des raisons de simplicité. Cette manière de voir, qui peut paraître un peu arbitraire (quoiqu'elle soit justifiée par l'habitude scientifique de choisir l'hypothèse la plus simple), a reçu au quatrième chapitre une confirmation satisfaisante. Dans un autre paragraphe nous avons pu établir que la masse attractive est constante sur toute l'étendue de la phase liquide, de sorte qu'elle est une grandeur positive, additive et indépendante de P , V , T .

Dans le dernier paragraphe du chapitre nous avons vérifié l'additivité de la masse attractive. Les différences qui vont quelquefois jusqu'à 5 % peuvent être expliquées pour la plupart par des erreurs expérimentales.

Dans le 3^e chapitre nous avons étudié les conséquences physico-chimiques, qui peuvent en résulter. On a donné une nouvelle manière d'expliquer le phénomène d'association moléculaire en le réduisant à une augmentation de la masse du radical caractéristique, qu'on peut calculer *a priori*. De cette manière on peut connaître d'avance le degré d'association, calculé uniquement d'après la formule chimique du corps. Une autre vérification de la théorie consiste à déterminer la tempéra-

ture critique ou d'ébullition du corps à l'état « idéal » (non associé).

La vérification de la théorie a été faite aussi dans le cas spécial du carbone, cet « être extraordinaire » dont la pression intérieure à 7800 degrés est 100 fois plus grande que la pression intérieure des substances organiques — dont il est un constituant de premier ordre — considérées à quelques centaines de degrés seulement. Le carbone à l'état « idéal » serait une substance analogue à N^2 et O^2 . Sa petite chaleur atomique et sa grande fréquence atomique sont en accord avec la nouvelle théorie de l'association. Les molécules du carbone à 7800° ne sont ni dissociées, comme le prétend Van Laar, ni peut-être pas associées : ce sont des molécules entassées.

La notion de masse attractive est en accord avec la notion d'entassement moléculaire. Nous proposons de mesurer cette grandeur non pas seulement par la concentration moléculaire divisée par 10, mais aussi par le rapport $\frac{C_0}{C_0 - C}$, qui a l'avantage de prendre au zéro absolu une valeur infinie.

A l'aide de l'additivité de la masse attractive et de la notion d'« atome moyen » nous avons trouvé — pour la première fois au point de vue théorique — les formules de G. G. Longinescu et de Walker ; on les a généralisées et on a expliqué les écarts.

Nous avons établi des formules additives pour la température critique et pour la chaleur de vaporisation.

Nous avons trouvé des relations nouvelles entre diverses grandeurs physiques, dont l'intérêt réside en ce qu'on peut prévoir le sens de la variation d'une grandeur physique quand on substitue dans une substance un radical quelconque.

Dans le quatrième chapitre nous étudions la masse attractive en relation avec les forces moléculaires.

Nous retrouvons par une méthode différente et avec

une exactitude de 2 % que l'attraction moléculaire sur toute l'étendue de la phase liquide se fait en raison inverse de la cinquième puissance de la distance.

Nous passons ensuite à la signification de la masse attractive et nous donnons deux interprétations : 1) les électrons qui entrent en jeu dans l'attraction représentent seulement la racine carrée du nombre total des électrons ; 2) à une température fixe, les surfaces moléculaires de diverses substances mesurent leurs masses attractives.

Ensuite nous calculons la pression intérieure à partir de forces élémentaires ; nous montrons ainsi explicitement qu'on ne peut pas déterminer la variation de la pression intérieure en fonction du volume sans connaître d'avance la loi d'attraction en fonction de la distance : la considération du nombre de molécules ne suffit pas.

Dans un autre paragraphe, nous montrons qu'entre la loi selon d^{-5} trouvée pour les liquides et la loi selon d^{-4} trouvée dans le cas de gaz, il n'y a aucune incompatibilité si l'on tient compte des forces répulsives. Suivent des considérations générales sur l'existence de ces forces.

Ensuite nous passons à l'étude de forces qui s'exercent à la surface de séparation entre un liquide et sa vapeur et nous trouvons une relation qui rend mieux compte du phénomène de la vaporisation que la relation de Dalton. Nous calculons ensuite la pression intérieure réelle du liquide aux diverses profondeurs : sur la quatrième couche moléculaire elle devient mille fois plus petite que sur la première couche de molécules.

Dans le dernier chapitre, nous rappelons l'analogie entre la pression extérieure des gaz et la pression intérieure des liquides. Cette analogie conduit à une ressemblance entre les gaz et les liquides, qui permet d'appliquer aux liquides toutes les lois des gaz parfaits. Nous trouvons des expressions très intéressantes de la loi

d'Avogadro, dont la généralisation à l'état liquide a été faite par M. G. G. Longinescu.

En étudiant la pression intérieure au point de vue de la théorie moléculaire nous avons ramené au même point de vue des faits déjà connus et nous avons trouvés d'autres faits nouveaux.

Cette conclusion ne serait pas complète, si nous ne faisons pas une remarque importante en ce qui concerne la masse attractive. Au point de vue d'un positivisme pur, du positivisme intransigeant, qui se contenterait de décrire les faits tels quels, sans rechercher pardessus tout l'Ordre et l'Unité, cette notion n'est pas à l'abri de la critique. Cependant si on tient compte que le but de la Science est aussi celui de ramener les divers faits particuliers à un même point de vue — même s'il est besoin d'introduire des notions qui au premier abord paraissent être douées de caractères idéologiques — cette critique n'est plus soutenable. A ce point de vue, le présent travail apparaît comme une modeste application de la méthode « d'expliquer le visible compliqué par l'invisible simple », méthode qui a triomphé pour toujours en même temps que la démonstration de l'existence des atomes.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I

CHAPITRE PREMIER (*Historique*)

<i>Faits préliminaires</i>	3
Pression intérieure dans la thermo dynamique.....	3
Pression intérieure dans la théorie curetique.....	5
Critique de la formule $K = \frac{a}{v^2}$	5
Propriétés de la grandeur a_c	6
Relations entre la pression interne et la masse des molécules....	11
Masses attractives chez Van Laar. Critique.....	11
Forces électrostatiques.....	14

CHAPITRE II (*Théorie*)

<i>Pression intérieure et masses attractives</i>	16
Pression intérieure au point critique.....	16
Point de vue thermodynamique.....	17
Point de vue cinétique.....	18
Détermination de différentes grandeurs physiques.....	18
1. Grandeur F_c	18
2. Grandeur a_c	20
3. Pression interne.....	23
Détermination de la masse attractive	28
Attraction moléculaire en fonction de la distance.....	33
Pression intérieure au-dessous du point critique.....	34
Pression intérieure et concentration moléculaire.....	36
Masse attractive	38

CHAPITRE III (*Conséquences*)

<i>Masse attractive et quelques propriétés physico-chimiques</i>	42
Association moléculaire	42
Nouvelle théorie	42

	Pages
Cas spécial du carbone.....	48
Entassement moléculaire.....	51
Déduction de quelques formules physico-chimiques.....	55
Grandeurs moyennes.....	55
Formule de G. G. Longinescu.....	56
Formule de Walker.....	61
Additivité de la température critique.....	62
Additivité de la chaleur de vaporisation.....	64
Nouvelles relations.....	65
Variation de grandeurs physiques par la substitution.....	70

CHAPITRE IV (*Interprétation*)

<i>Masse attractive et forces moléculaires.....</i>	<i>74</i>
Loi d'attraction moléculaire en fonction de la distance.....	74
Signification de la masse attractive.....	77
Calcul des forces moléculaires.....	80
Attraction dans les gaz et les liquides.....	85
Considérations sur les forces répulsives.....	86
Interprétation d'une puissance fractionnaire de la distance.....	88
Forces moléculaires à la surface de séparation entre un liquide et sa vapeur. Cinétique du phénomène de vaporisation.....	89
Calcul des forces sur différentes couches superficielles.....	92

CHAPITRE V (*Analogie*)

<i>Rapprochement entre gaz et liquides : Nouvelle extension de la loi d'Avogadro</i>	<i>94</i>
CONCLUSION	102

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SULFURES MÉTALLIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Octobre 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

S. CHARLÉTY.

Les Presses Universitaires de France — Paris-Saint-Amand. — 5-12-1928



